



# Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration.

Florian Dhalluin

## ► To cite this version:

Florian Dhalluin. Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. NNT: . tel-00495316

**HAL Id: tel-00495316**

**<https://theses.hal.science/tel-00495316>**

Submitted on 25 Jun 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée par

**Florian DHALLUIN**

pour obtenir le titre de  
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ GRENOBLE I - JOSEPH FOURIER

École Doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique & Traitement du Signal  
Spécialité Micro et Nano Électronique

## **Nanofils de Silicium : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseurs métalliques et prémices d'intégration**

Thèse dirigée par M. Thierry BARON et co-encadrée par M. Pierre FERRET  
Date de soutenance : 29 mai 2009

### **Composition du jury:**

<b>Kuntheak KHENG</b>	<b>Président du jury</b>
<b>Didier STIEVENARD</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Jean-Christophe HARMAND</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dominique MANGELINK</b>	<b>Examineur</b>
<b>Thierry BARON</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Pierre FERRET</b>	<b>Encadrant</b>
<b>Pascal GENTILE</b>	<b>Invité</b>



*à Reine-Marie, ma grand-mère,  
sans qui j'aurais été un cancre...*





# Remerciements

En premier lieu, je tenais à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail, et tout spécialement les rapporteurs pour leur critique judicieuse ayant permis de l'améliorer.

Mes remerciements s'adressent également, et c'est bien naturel, à mes encadrants.

Je remercie donc Thierry Baron, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité tout au long de cette thèse. Je salue ton flair pour les thématiques porteuses, ton encadrement souple et progressif, ton optimisme et tes bonnes idées. Tu seras sans doute celui qui m'aura le mieux transmis un atout d'importance qui me manquait : le pragmatisme. Je remercie également Pierre Ferret, co-encadrant de ce doctorat. Merci pour ta gentillesse, ton humilité, ta disponibilité, pour toutes nos discussions, ton empathie dans les moments de doute et tes encouragements. Ça aura été un plaisir de travailler à tes côtés.

Je voudrais également remercier les personnes sans qui ce travail n'aurait pas été le même.

Merci à toi, Pierre Desré, spécialiste ès-thermodynamique, pour la passion qui t'anime et que tu sais si bien transmettre, pour ta culture scientifique énorme et ta simplicité. Je ne me serais jamais attendu à rencontrer un violoniste si chevronné, qui eut la chance d'approcher et de discuter avec des grands du violon, comme Menuhin et Oistrak. Tu nous auras fait une belle frayeur, mais, loués soient les dieux, tu t'es remis. Tu auras été pour moi un véritable mentor.

Merci à Martien den Hertog, avec qui nous avons mené nos doctorats en parallèle. Merci pour ton enthousiasme et ta bonne humeur, et ton énorme travail en MET.

Merci à toi, Mike Gordon, autre mentor, pour ton esprit débrouille, ta pédagogie, ton humilité, les sorties spéléo, tes cocktails dévastateurs.

Merci à toi, Pascal Gentile, la force tranquille, pour ta sympathie et ta disponibilité.

Merci à toi, Bassem Salem, pour ta cordialité et ton aide plus qu'appréciable à la réalisation des dispositifs à base de nanofils et les caractérisations électriques.

Merci à toi, Karim Aissou, la dynamite alésienne, pour ta franche camaraderie et ton parler coloré.

Merci à vous, Martin Kogelschatz et Hichem Abed, pour votre amitié et vos coups de pouces à l'AFM.

Il me faut également remercier tous ceux et toutes celles sans qui ces années aux laboratoires auraient été moins belles, et dont je n'ai pas encore fait mention : Sébastien Soulan, Jean-Raoul Plaussu, Maurice Kahn, Jamal Tallal, Jérôme Thiault, Kévin Berton, Tatiana Pinédo, Emanuela Rossitto, Corinne Perret, Marielle Clot alias Malou, Nicolas Chaix, Fred Lazzarino, Anne-Laure Charley, Jessica Théry, Frédéric Sidor, Romain Graillot, Philippe Nestor, Régis Bouyssou, et tous les autres. Merci pour tous ces bons moments.

Infin, parce que sins eux, je'n sros pas chti qu'ej sus dvnu, merci à mes parints, mes frères, et mes viux amis d'ech Nord. Grazie a Rosilde senza chi questi anni sarebbero stati meno dolci e con chi, lo spero, il futuro sarà ancora più felice.

---



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>13</b>
Introduction . . . . .	13
1.1 Structures unidimensionnelles . . . . .	14
1.1.1 Nanostructures 1D tubulaires . . . . .	14
1.1.2 Structures 1D « pleines » . . . . .	15
1.2 Élaboration des nanofils semiconducteurs . . . . .	16
1.2.1 Approche Top-Down : fils gravés . . . . .	18
1.2.2 Approche Bottom-Up . . . . .	18
1.2.2.1 Méthodes de dépôt . . . . .	18
1.2.2.2 Mécanismes de croissance . . . . .	24
1.2.2.3 Croissance sans catalyseur . . . . .	28
1.2.2.4 Hétérostructures et structures branchées . . . . .	30
1.2.3 Comparaison entre approche Bottom-Up et Top-Down . . . . .	33
1.3 Enjeux et Applications . . . . .	34
1.3.1 Enjeux et défis . . . . .	34
1.3.2 Organisation des nanofils . . . . .	35
1.3.2.1 Croissance organisée . . . . .	37
1.3.2.2 Organisation post-croissance . . . . .	40
1.3.3 Applications à base de nanofils semiconducteurs . . . . .	43
1.3.3.1 Interconnexions . . . . .	43
1.3.3.2 Transistor à effet de champ . . . . .	43
1.3.3.3 Vers l'électronique à un électron . . . . .	47
1.3.3.4 Électronique numérique . . . . .	48
1.3.3.5 Applications opto-électroniques et photoniques . . . . .	49
1.3.3.6 Capteurs biochimiques . . . . .	51
1.3.3.7 Dispositifs nano-électromécaniques . . . . .	52
Conclusion . . . . .	54
<b>2 Croissance de nanofils</b>	<b>55</b>
Introduction . . . . .	55
2.1 Description du bâti et calibration . . . . .	56
2.2 Conditions expérimentales . . . . .	57
2.3 Morphologie des nanofils . . . . .	58
2.3.1 Quel mécanisme de croissance ? . . . . .	58
2.3.2 Structures cristallines et directions de croissance . . . . .	60
2.3.2.1 Structures cristallines . . . . .	60

---

2.3.2.2	Directions de croissance . . . . .	60
2.3.2.3	Formation des coudes . . . . .	62
2.3.3	Pieds de fils et Contact goutte-fil . . . . .	63
2.3.4	Facettes . . . . .	66
2.3.5	Présence d'or sur les flancs . . . . .	69
2.3.5.1	Description . . . . .	69
2.3.5.2	Influence des paramètres de croissance sur la présence d'or sur les flancs . . . . .	73
2.3.6	Répartition en familles . . . . .	79
2.3.6.1	Définition des familles . . . . .	79
2.3.6.2	Répartition en fonction des conditions . . . . .	79
2.4	Cinétique de croissance . . . . .	86
2.4.1	Problématique. Que mesure-t-on ? . . . . .	86
2.4.2	Dépendance de la vitesse de croissance avec la taille de la goutte . . . . .	87
2.4.2.1	Exploitation . . . . .	88
2.4.2.2	Conclusion . . . . .	93
2.4.3	Longueur moyenne au cours du temps . . . . .	94
2.4.4	Cinétique en fonction de la température . . . . .	94
2.4.4.1	Résultats expérimentaux . . . . .	94
2.4.4.2	Résumé et Discussion . . . . .	97
2.5	Croissance sous $\text{SiH}_4$ et $\text{HCl}$ . . . . .	99
2.5.1	Modification de la morphologie . . . . .	99
2.5.1.1	Effet sur la densité . . . . .	99
2.5.1.2	Effet sur la présence des coudes . . . . .	100
2.5.1.3	Effet sur les fils obtenus à haute température . . . . .	100
2.5.2	Cinétique de croissance . . . . .	100
2.5.2.1	Longueur en fonction du diamètre . . . . .	100
2.5.2.2	Vitesse moyenne en fonction de $1/T$ . . . . .	103
2.5.3	Conclusions . . . . .	105
Conclusion	. . . . .	106
<b>3</b>	<b>Croissance de structures branchées</b>	<b>107</b>
Introduction	. . . . .	107
3.1	Rayon critique . . . . .	108
3.1.1	Résultats expérimentaux . . . . .	108
3.1.2	Approche thermodynamique . . . . .	108
3.1.2.1	Notations . . . . .	108
3.1.2.2	Établissement de l'expression du rayon critique . . . . .	108
3.1.3	Confrontation à l'expérience . . . . .	116
3.1.4	Conclusions . . . . .	117
3.2	Croissances subeutectiques . . . . .	118
3.2.1	Protocole expérimental . . . . .	118
3.2.2	Quel mécanisme de croissance ? . . . . .	118
3.2.3	Conclusion . . . . .	120
Conclusion	. . . . .	121

---

<b>4</b>	<b>Croissance assistée par siliciures</b>	<b>123</b>
	Introduction . . . . .	123
4.1	Généralités sur les siliciures de métal . . . . .	124
4.2	Croissance à partir de PtSi sur Si(1 0 0) . . . . .	125
4.2.1	Conditions expérimentales . . . . .	125
4.2.2	Formations des catalyseurs . . . . .	126
4.2.3	Croissance . . . . .	128
4.2.3.1	Quel mécanisme de croissance ? . . . . .	128
4.2.3.2	Influence de la température de croissance sur la morphologie des NFs Si . . . . .	128
4.2.3.3	Influence de la durée du dépôt sur la longueur des nanofils . . .	130
4.2.3.4	Cinétique en fonction de la température de dépôt. . . . .	131
4.2.4	Conclusion . . . . .	132
4.3	Croissance en présence d'HCl . . . . .	134
4.3.1	Catalyseur PtSi sur substrat Si (1 0 0) . . . . .	134
4.3.1.1	Influence de la durée du dépôt . . . . .	134
4.3.1.2	Influence de $P_{HCl}$ . . . . .	137
4.3.1.3	Influence de la température du dépôt . . . . .	139
4.3.1.4	Conclusions . . . . .	139
4.3.2	Catalyseur Pt sur Si(1 1 1) . . . . .	140
4.3.2.1	Influence de $P_{HCl}$ . . . . .	140
4.3.2.2	Influence de la température du dépôt . . . . .	140
4.3.2.3	Conclusions . . . . .	141
4.3.3	NiSi . . . . .	143
4.3.3.1	Influence de $P_{HCl}$ . . . . .	143
4.3.3.2	Influence de la température . . . . .	143
4.3.3.3	Conclusions . . . . .	144
4.3.4	Catalyseurs $Pd_xSi_y$ . . . . .	146
4.3.4.1	Conditions expérimentales . . . . .	146
4.3.4.2	Résultats et discussions . . . . .	146
4.3.4.3	Conclusions . . . . .	149
4.3.5	Autres catalyseurs . . . . .	149
4.3.6	Conclusions . . . . .	149
	Conclusion . . . . .	150
<b>5</b>	<b>Vers l'intégration des nanofils</b>	<b>153</b>
	Introduction . . . . .	153
5.1	Croissance organisée . . . . .	154
5.1.1	Par lithographie électronique . . . . .	154
5.1.2	Via photolithographie . . . . .	157
5.1.3	Via l'utilisation de colpolymères diblocs . . . . .	157
5.1.4	Conclusion . . . . .	161
5.2	Mesures et dispositifs électriques . . . . .	161
5.2.1	Conceptions de dispositifs basiques . . . . .	161
5.2.1.1	Croissance directe entre électrodes . . . . .	162
5.2.1.2	Prises de contact par dépôts métalliques assistés par faisceau d'ions focalisés . . . . .	162

---

5.2.1.3	Définition d'électrodes via lithographie optique sur nanofils dispersés . . . . .	163
5.2.2	Exemples de caractéristiques I(V) . . . . .	164
5.2.3	Conclusions . . . . .	165
	Conclusion . . . . .	165
	<b>Conclusion générale</b>	<b>167</b>
	<b>A Résultats expérimentaux</b>	<b>169</b>
A.1	En fonction de la température . . . . .	169
A.2	En fonction de la durée du dépôt . . . . .	173
	<b>B Variation de la concentration dans une goutte</b>	<b>177</b>
	<b>C Dépendence de la vitesse de croissance avec le diamètre</b>	<b>179</b>
	<b>D Effet Gibbs-Thomson et rayon critique</b>	<b>185</b>
	<b>E Diagramme des phases des siliciures de métaux prospectés</b>	<b>189</b>
E.1	Les siliciures de platine : $Pt_xSi_y$ . . . . .	189
E.2	Les siliciures de nickel : $Ni_xSi_y$ . . . . .	189
E.3	Les siliciures de palladium : $Pd_xSi_y$ . . . . .	189
	<b>F Résumé des conditions opératoires dans la littérature et dans le présent travail</b>	<b>193</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>199</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>216</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>217</b>
	<b>Liste des publications</b>	<b>219</b>

---

# Introduction générale

L'industrie de la microélectronique, et ses nombreux débouchés - informatique, téléphonie mobile, etc - reposent sur un élément de base : le transistor, dont la miniaturisation, continue au cours de ces dernières décennies, a permis une augmentation exponentielle de la densité d'intégration, avec comme corollaire, une meilleure performance des dispositifs produits. À l'heure actuelle, l'industrie de la microélectronique parvient à une double limite, technologique et financière. Technologique parce que, d'une part, la miniaturisation est aujourd'hui telle que les dispositifs deviennent sensibles à des phénomènes qui en dégradent les performances (effets canal court<sup>1</sup>, diminution de rapport  $I_{ON}/I_{OFF}$ <sup>2</sup>, etc.) ; mais aussi, d'autre part, parce que la poursuite de la miniaturisation nécessite le perfectionnement des méthodes de fabrication utilisées, notamment au niveau de la lithographie, comme en témoignent les développements de la lithographie en UV profond ou en immersion, développements coûteux qui posent la question de la barrière économique.

Les principaux acteurs du secteur, associés dans l'ITRS (International Technology Roadmap on Semiconductors) publient chaque année un ensemble de recommandations destinées à guider le développement technologique du secteur. Ces dernières années, un accent est mis sur l'étude des nanofils semiconducteurs (NFSCs) pour des solutions technologiques à long terme. Ainsi, dans l'édition 2007, le rapport de l'ITRS souligne, dans son chapitre *Process Integration, Devices and Structures*, l'utilisation probable des nanofils pour la réalisation de dispositifs CMOS non classiques [1]. Le même rapport mentionne, dans le chapitre *Emerging Research Devices*, l'utilisation des nanofils (NFs) pour la réalisation de mémoires électronanomécaniques et de mémoires à effets électroniques [2] ; le chapitre *Emerging Research Materials* [3] décrit l'intérêt de la faible dimensionnalité des nanofils, pour la réalisation de structure à grilles enrobantes, de nouvelles hétérostructures et d'interconnexions. C'est dans ce contexte que s'ancre notre travail de recherche.

Le **chapitre I** s'attache à décrire plus précisément le contexte dans lequel se place notre étude, en proposant une vision d'ensemble de la recherche actuelle sur les NFSCs. Nous décrirons ainsi quelles sont les méthodes d'obtention des NFSCs. Puis nous verrons quels sont les enjeux et les difficultés technologiques posés par l'intégration des NFs, au travers d'exemples de réalisations de structures démontrant la large gamme d'applications possibles à base de NFs.

Dans le **chapitre II** nous présenterons notre étude de la croissance des nanofils de silicium (NFs Si) par le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide, en nous plaçant dans le cas

---

<sup>1</sup>Dans un MOSFET à canal court, la longueur du canal est du même ordre de grandeur que les épaisseurs des couches de déplétions au niveau des jonctions avec la source et le drain. En conséquence des effets dits de canal court apparaissent. On en distingue habituellement cinq : l'effet DIBL (Drain induced barrier lowering - diminution de la barrière de potentiel entre source et drain due au champ appliqué sur le drain), diffusion de surface, saturation de vitesse des porteurs, ionisation par chocs, électrons chauds.

<sup>2</sup>Le problème concerne davantage l'augmentation de courant  $I_{OFF}$  ;  $I_{ON}$  étant le courant dans l'état passant, et  $I_{OFF}$  le courant dans l'état bloqué

---



d'école du système Or-Silicium. Nous attacherons une attention particulière à l'influence des paramètres de croissance, en terme de contrôle de la taille des nanofils, de leur direction de croissance, de leur forme générale et de leur morphologie surfacique. Dans un second temps, nous nous intéresserons à la cinétique de croissance, et notamment au rôle joué par la taille du catalyseur, par la température et les pressions partielles des gaz réactifs.

Le **chapitre III** présente la croissance de structures branchées. Dans une première partie, nous présenterons une étude expérimentale couplée à une approche thermodynamique, visant à comprendre les paramètres critiques qui empêchent la croissance de nanobranche (et de nanofils) de faible diamètre (i.e.  $< 10$  nm), par croissance VLS. Dans un second temps, nous décrirons la croissance de ces mêmes structures branchées à des températures inférieures à la température de l'eutectique du système Au-Si macroscopique.

Du fait des pièges profonds causés dans le silicium par l'or, il importe de trouver d'autres catalyseurs. C'est l'objet du **chapitre IV**, dans lequel la croissance de NFs Si, est assurée par des catalyseurs compatibles CMOS : des siliciures métalliques.

En dernier lieu, le **chapitre V** présentera des réalisations davantage technologiques allant de la croissance de champs de fils organisés, à la réalisation de transistors à effet de champ caractérisés électriquement.

---

# Chapitre 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Structures unidimensionnelles . . . . .</b>	<b>14</b>
1.1.1 Nanostructures 1D tubulaires . . . . .	14
1.1.2 Structures 1D « pleines » . . . . .	15
<b>1.2 Élaboration des nanofils semiconducteurs . . . . .</b>	<b>16</b>
1.2.1 Approche Top-Down : fils gravés . . . . .	18
1.2.2 Approche Bottom-Up . . . . .	18
1.2.3 Comparaison entre approche Bottom-Up et Top-Down . . . . .	33
<b>1.3 Enjeux et Applications . . . . .</b>	<b>34</b>
1.3.1 Enjeux et défis . . . . .	34
1.3.2 Organisation des nanofils . . . . .	35
1.3.3 Applications à base de nanofils semiconducteurs . . . . .	43
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>54</b>

---

### Introduction

La découverte au début des années 90 des nanotubes de carbone a éveillé l'intérêt pour les structures quasi-unidimensionnelles (1D). Plus récemment, ce sont les limitations rencontrées par les techniques traditionnelles de lithographie utilisées dans la microélectronique qui ont concentré l'attention sur les objets quasi-1D semiconducteurs.

Mais les enjeux et les perspectives que présentent de tels objets dépassent de loin le champ de la microélectronique. Ces objets nanométriques, par leur nature même, appartiennent à un champ de la science où de nombreuses disciplines (physique, biologie, ingénierie) peuvent s'entrecroiser, et la compréhension des phénomènes qu'ils mettent en oeuvre, à la fois en ce qui concerne leur obtention, mais également leurs propriétés intrinsèques et leur intégration, soulèvent de nombreuses questions.

Dans une première partie, nous brosserons le portrait des structures quasi-1D, en nous concentrant plus particulièrement sur les nanofils semiconducteurs (NFSCs). Dans un deuxième temps, nous décrirons les méthodes et mécanismes qui permettent l'élaboration des NFSCs. Enfin, nous porterons notre attention sur les enjeux que pose l'intégration de ces nano-objets et nous donnerons quelques exemples d'applications basées sur les nanofils, qui ont déjà été démontrées.

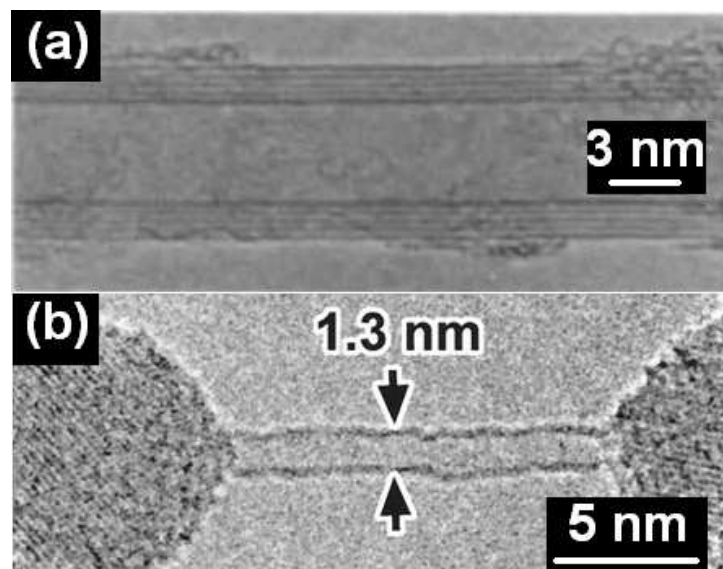
---

## 1.1 Structures unidimensionnelles : introduction

Cette section propose une revue de la recherche actuelle ayant pour objet les nanostructures unidimensionnelles (1D) - fils (*wires*), bâtonnets (*rods*), courroies (*belts*), rubans (*ribbons*), fibres et tubes. Il s'agit pour nous de dresser rapidement un éventail de ces structures. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux structures 1D tubulaires (ou nanotubes), avant de passer en revue les structures 1D pleines (fils et structures qui leur sont apparentées).

### 1.1.1 Nanotubes et Nanostructures 1D tubulaires

Un nanotube - ou nanostructure tubulaire 1D - est une structure 1D constituée de parois entourant un « vide ». La paroi peut être composée d'un plan atomique unique (nanotube monoparoi) ou de l'empilement de plusieurs couches atomiques (multiparoi). Le paradigme d'un tel objet est le nanotube de carbone découvert en 1991 par Iijima [4], dont nous donnons une représentation sur la figure 1.1 : en (a), il s'agit d'un nanotube de carbone multiparoi [4], en (b) d'un monoparoi [5].



**Fig. 1.1:** Nanotubes de carbone. (a) Tube multiparoi (d'après Réf [4]) et (b) Tube monoparoi entre deux électrodes de carbure de silicium (d'après Réf. [5])

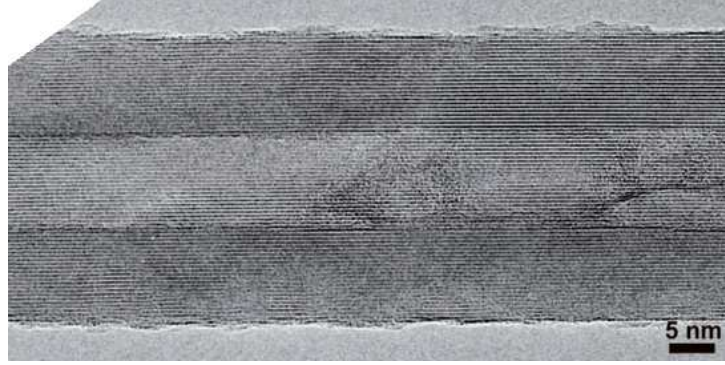
Il existe également des nanotubes pour une large gamme de matériaux, incluant les semiconducteurs [6, 7], métaux [8, 9], ferroélectriques [10, 11] et magnétiques [12].

Ils peuvent être produits par enroulement de couches minces ou par croissance axiale en forme enroulée [13, 14, 15], par revêtement des pores de structures poreuses ou par évidement d'autres structures 1D pleines (comme les nanofils - cf. section nanofils - et plus particulièrement les nanofils coeur-coquille) [6, 12].

Dans ce dernier cas, l'effet Kirkendall a pu être utilisé en vue d'élaborer des nanotubes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$  [16]. Cet effet est un phénomène classique en métallurgie [17]. Il est la conséquence de la différence des coefficients de diffusion des atomes d'un couple de matériaux, impliquant une diffusion mutuelle mais non réciproque à l'interface des deux matériaux. Prenons par exemple deux matériaux A et B formant une interface. Si les atomes A diffusent à la fois plus vite dans B que dans A lui-même, et que, d'autre part, les

atomes de B diffusent moins vite dans A, alors des lacunes apparaissent dans le matériau A près de l'interface et se condensent pour former des « vides de Kirkendall ».

La figure 1.2 présente des nanotubes de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_3$  obtenus grâce à l'effet Kirkendall [16].



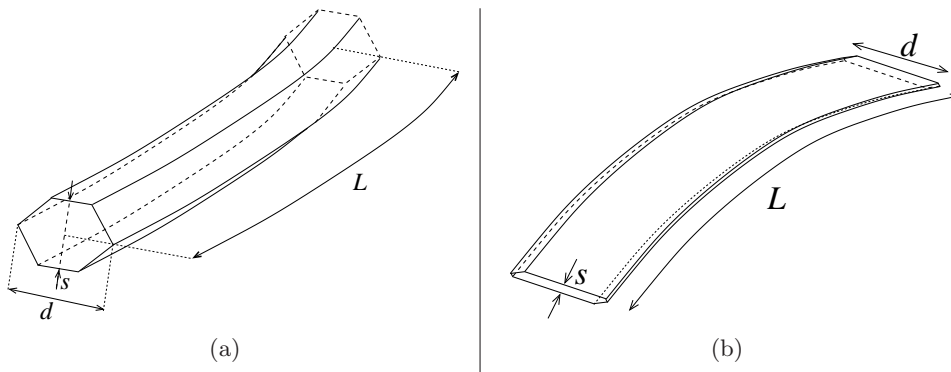
**Fig. 1.2:** Tubes de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtenus par effet Kirkendall (d'après Réf. [16]).

### 1.1.2 Structures 1D « pleines »

On peut classer les nanostructures quasi-unidimensionnelles « pleines » en deux catégories, les *nanowhiskers/wires/rods* (nano-trichites/fils/bâtonnets) d'une part, les (*nanoribbons/belts*) nanorubans/ceintures de l'autre, bien que, toutefois, selon les auteurs, cette distinction ne soit pas toujours explicite.

Les nanofils ont une section qui peut être considérée comme circulaire en première approximation. (En fait elle est souvent polygonale.) Les nanofils sont schématisés sur la figure 1.3 (a).

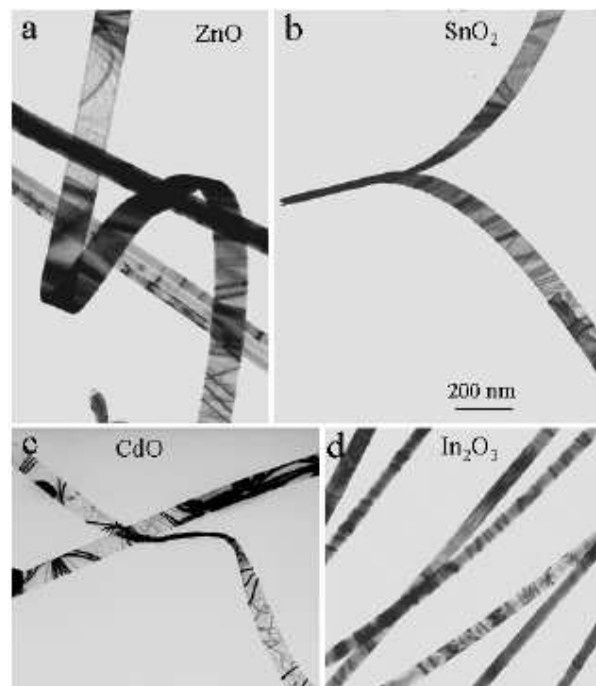
Au contraire, les nanorubans ont une section polygonale dont le petit côté,  $s$ , est de longueur bien inférieure à celle du grand côté,  $d$ , tous deux étant petits devant la longueur de l'objet  $L$  :  $s \ll d < L$ . (Cf. figure 1.3 (b) qui schématise l'aspect des nanorubans.)



**Fig. 1.3:** Représentaion schématique de (a) nanofils et (b) nanorubans. Les nanorubans ont une section polygonale dont le petit côté,  $s$ , est de longueur bien inférieure à celle du grand côté,  $d$ , tous deux étant petits devant la longueur de l'objet  $L$  : ( $s \ll d < L$ ).

La figure 1.4 donne des exemples de nanorubans d'oxydes semiconducteurs [18]. La réalisation de nanorubans de SiC a également été rapportée [19].

La famille des nanofils est vaste, comprenant, entre autres, métaux [20] et semiconducteurs, parmi lesquels les différents groupes sont représentés, avec par exemple :



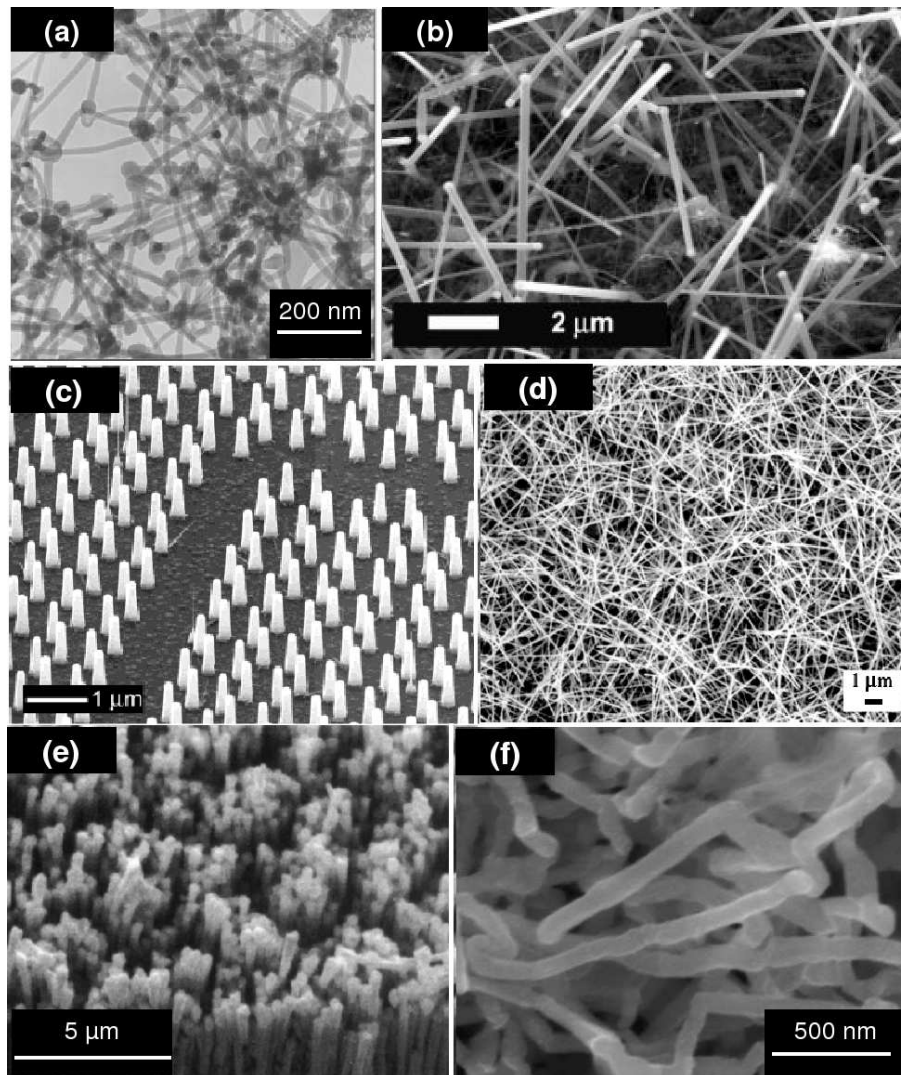
**Fig. 1.4:** Images en microscopie électronique en transmission de nanorubans de quatre oxydes semiconducteurs, d'après [18].

- Semiconducteurs du groupe IV :
  - Si [21, 22] (figure1.5.(a)) ;
  - Ge [23, 24, 25] ;
  - SiGe [26] (figure1.5.(b)) ;
- Semiconducteurs du groupe III/V :
  - GaAs [27] ;
  - GaN [28] ;
  - GaP [27] ;
  - InAs, InP [29](figure1.5 (c)) ;
  - AlGaAs [30] (figure1.5 (d)) ;
- Semiconducteurs du groupe II/VI :
  - ZnO [31] (figure1.5 (e)) ;
  - CdSe [32] (figure1.5 (f)) ;
  - CdTe [32] ;
  - CdZnTe [33].

## 1.2 Élaboration des nanofils semiconducteurs

Nous concentrons désormais notre attention sur les seuls NFSCs, et plus particulièrement ceux de silicium (NFs Si).

Quand il est question de leur élaboration, deux voies sont en concurrence. La première, dite *top-down*, met en jeu les techniques de photolithographie et gravure, classiquement utilisées en microélectronique. Il s'agit ici de graver un matériau massif, unique ou en multi-couche, pour en faire ressortir une structure unidimensionnelle.



**Fig. 1.5:** Nanofils semiconducteurs : (a) Si [21] (obtenus par ablation laser - VLS) (b) SiGe [26] (obtenus par CVD-VLS) (c) InP [29] (obtenus par MOVPE-VLS) (d) AlGaAs [30] (obtenus par MBE-VLS) (e) CdSe [32] (obtenus par électrodéposition).



L'autre voie, dite *bottom-up*, a une philosophie différente : ici la problématique est de faire croître les structures 1D sur un substrat, dans le meilleur des cas à l'endroit voulu, en faisant intervenir des propriétés d'auto-assemblage et d'auto-organisation de la matière.

D'abord, nous décrirons les méthodes *top-down*. Puis, nous nous concentrerons sur les méthodes *bottom-up* de croissance de nanofils.

### 1.2.1 Approche Top-Down : fils gravés

La figure 1.6 donne une façon générique de réaliser des nanofils ((a) fils horizontaux ; (b) fils verticaux) par approche *top-down*. (a) Un motif est inscrit dans une résine (par lithographie optique, électronique, en champ proche, ou par nanoimpression) afin de former un masque de gravure. Le motif est ensuite transféré par gravure dans un substrat pour y former des nanostructures, quasi-1D, dans le cas qui nous intéresse. (b) La lithographie est utilisée comme étape préalable pour définir, après dépôt et retrait de la résine un masque dur formé d'un ensemble de plots. La gravure du substrat conduit alors à l'obtention de nanopilliers verticaux.

La figure 1.7 donne un exemple de réalisation par voie top-down de nanofils de 15 nm de diamètre [34].

Si les approches top-down jouissent d'un bon contrôle en terme de résolution et de localisation, elles comportent certaines limitations. Elles ne permettent pas d'obtenir des nanofils avec un fort facteur de forme. Les structures obtenues peuvent présenter une forte rugosité des flancs due aux gravures ioniques mises en oeuvre. La dernière limitation concerne la réalisation restreinte d'hétérostructures (cf. §. 1.2.2.4) : la réalisation d'hétérostructures radiales est impossible directement, et celle d'hétérostructures axiales est limitée aux matériaux pour lesquelles les couches minces existent.

### 1.2.2 Approche Bottom-Up

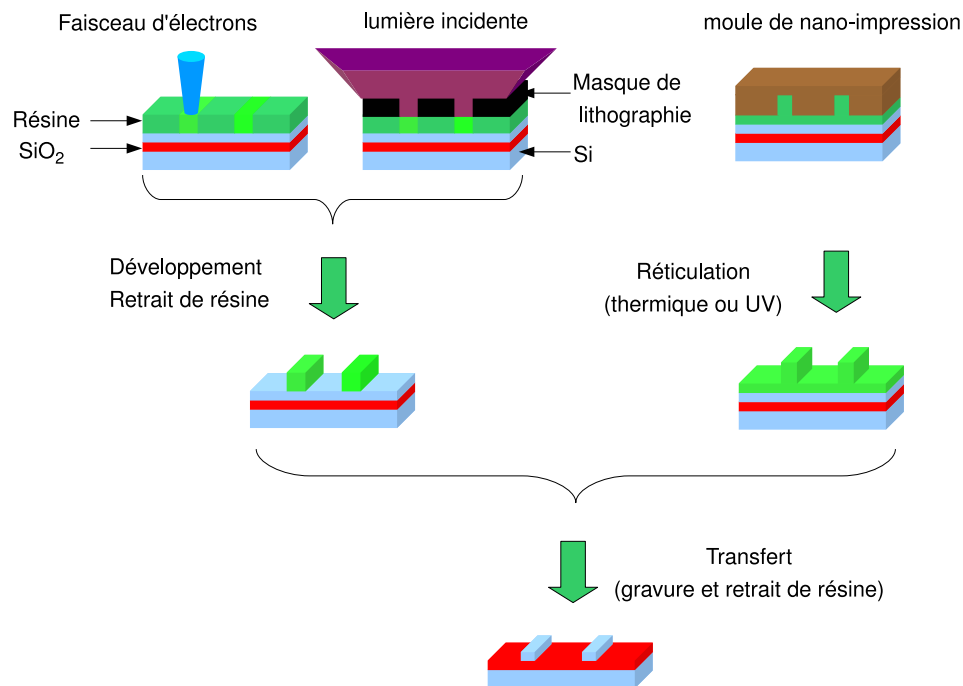
Il existe deux voies principales de synthèse des NFSCs : les méthodes chimiques en solution [35] d'une part, et les méthodes physiques de l'autre. Nous n'aborderons ici que la voie physique.

Les méthodes de dépôt utilisées en synthèse physique sont pour la plupart issues des méthodes de dépôt de couches minces, à la différence que, pour la croissance des NFSCs, l'utilisation de catalyseurs est souvent nécessaire. Nous passerons donc d'abord en revue les *méthodes* de dépôt utilisés pour réaliser la synthèse de NFSCs par voie physique. Puis, nous décrirons les *mécanismes* de croissance des NFSCs nécessitant la présence d'un catalyseur, puis celles où les catalyseurs sont inutiles.

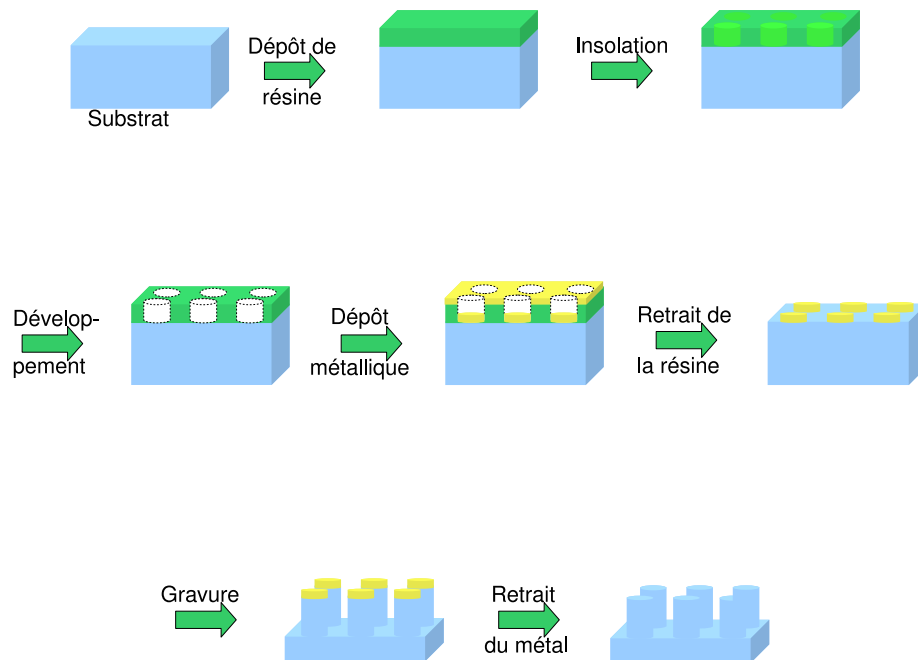
#### 1.2.2.1 Méthodes de dépôt

##### Ablation laser

L'ablation laser est une méthode de dépôt de couches minces, alternative aux méthodes de dépôt par évaporation et pulvérisation cathodique. La méthode consiste à diriger un faisceau laser pulsé (UV et non IR, pour empêcher de surchauffer le matériau) sur une cible constituée du matériau à déposer ; au contact de ce faisceau de la matière va s'arracher et former un plasma (appelé panache) pour venir se déposer sur le substrat placé en face de la cible impactée par le laser. Cette méthode utilise en général des lasers femto-secondes pour éviter des impacts trop longs qui auraient pour inconvénient de surchauffer le matériau et de le vaporiser excessivement. Cette technique très directive nécessite de travailler sur des échantillons de petite taille. La figure 1.8 schématise le principe de l'ablation laser.



(a) Réalisation de nanofils horizontaux par approche top-down sur substrat SOI



(b) Réalisation de nanofils verticaux par approche top-down

**Fig. 1.6:** Schéma de principe de la réalisation de nanofils par approche *top-down*. (a) Fils horizontaux réalisés sur substrat SOI. (b) Fils verticaux gravés dans un substrat grâce à un masque métallique.



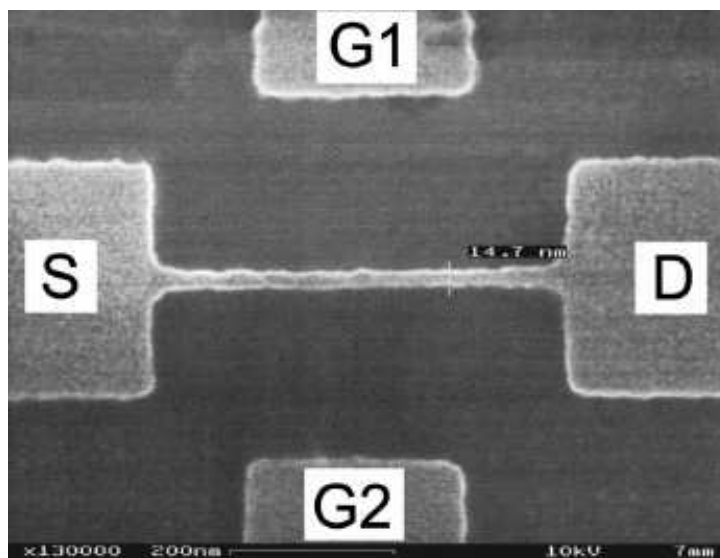


Fig. 1.7: Vue MEB d'un nanofil réalisé par approche *top-down*(D'après [34].)

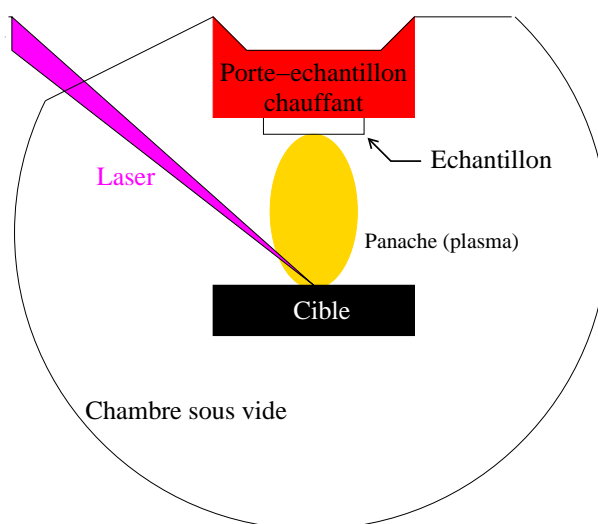


Fig. 1.8: Schéma de principe de l'ablation laser.

### Épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jets moléculaires (EJM) (ou MBE, pour *molecular beam epitaxy*) est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une croissance épitaxiale. Elle permet de faire croître des échantillons nanostructurés de plusieurs  $\text{cm}^2$  à des vitesses de l'ordre d'une monocouche atomique par seconde. Réalisée sous ultra-vide, cette méthode permet d'obtenir des couches minces avec une très grande pureté des matériaux. La figure 1.9 schématise le principe de l'EJM.

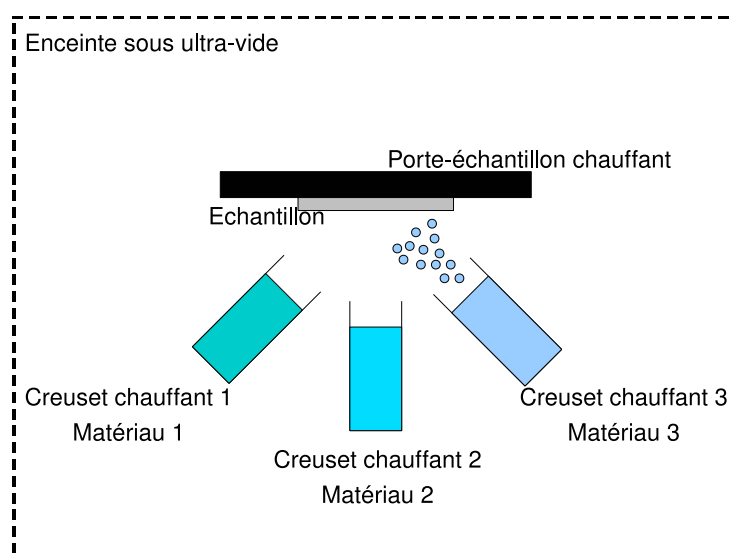


Fig. 1.9: Schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire.

### Dépôt chimique en phase vapeur

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur (CVD, pour l'anglais *Chemical Vapor Deposition*) consiste à élaborer, sur un substrat, une couche mince (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur), à partir de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt. Ces réactions sont le plus souvent activées par une énergie thermique. On distingue différents types de procédés CVD selon le moyen dont les réactions sont activées et selon les conditions du procédé. Le tableau 1.10 résume les différents types de CVD.

Les principaux phénomènes physiques du procédé CVD régissant la croissance d'un film sont [36] :

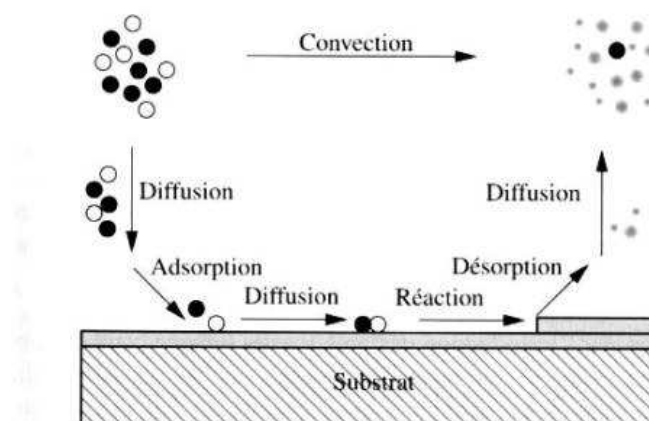
1. *les phénomènes de transport en phase gazeuse* : convections libres et forcées des réactifs gazeux, diffusion des espèces gazeuses vers le substrat, évacuation des sous-produits volatils de réaction ;
2. *les processus réactionnels en phase homogène* : réaction des espèces en phase gazeuse ;
3. *les processus réactionnels en phase hétérogène* : adsorption et diffusion des réactifs à la surface du substrat, réactions chimiques hétérogènes, germination et croissance du film, désorption des sous-produits de réactions (cf. figure 1.10).

#### *Les régimes de croissance du CVD*

En fonction de la température, les vitesses de dépôt ne sont pas contrôlés par les mêmes processus. On distingue trois régimes de dépôt différents [37] (cf. figure 1.11) :

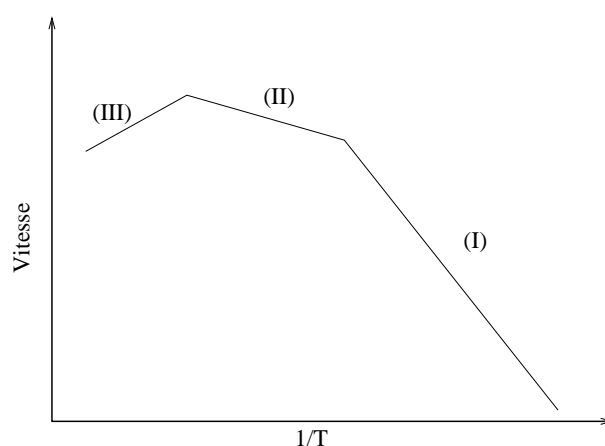
Classification	Appellation	Explications
Selon la pression (totale) de travail $P$	AP-CVD (Atmospheric Pressure CVD)	CVD à pression atmosphérique
	RP-CVD (Reduced Pressure CVD)	CVD à pression réduite : $1 \text{ Torr} < P < 100 \text{ Torr}$
	LP-CVD (Low Pressure CVD)	CVD à basse pression ; $10 \text{ mTorr} < P < 1 \text{ Torr}$
	UHV-CVD (Ultra-High Vacuum CVD)	CVD en ultra-vide ; $P < 10 \text{ mTorr}$
Classification selon les caractéristiques physiques du réactif	AA-CVD (Aerosol Assisted CVD)	CVD assistée par aérosol, dans laquelle le précurseur est transporté jusqu'au substrat au moyen d'un aérosol liquide/gaz qui peut être généré par ultrasons. Cette technique est appropriée dans le cas d'utilisation de précurseurs non volatiles
	DLI-CVD (Direct Liquid Injection CVD)	CVD dans laquelle les précurseurs sont à l'état liquide (liquide ou solide dissout dans un solvant approprié). Les solutions liquides sont injectées dans une chambre de vaporisation au moyen d'injecteurs. Ensuite les précurseurs sont acheminés jusqu'au substrat comme dans une CVD classique.
Méthodes plasma	PE-CVD (Plasma Enhanced CVD)	Un plasma est utilisé pour augmenter les vitesses de réactions chimiques des précurseurs. La PECVD permet de déposer à plus basse température, ce qui est d'un grand intérêt dans l'industrie du semiconducteur.
	RP-CVD (Remote Plasma CVD)	Similaire à la PECVD, si ce n'est que le substrat n'est pas placé directement dans la région de décharge du plasma. Éloigner le substrat de la région du plasma permet de diminuer des températures de procédé jusqu'à l'ambiante.
Autres	MO-CVD (Metal-Organic CVD)	CVD basée sur l'utilisation de précurseurs organométalliques
	RT-CVD (Rapid Thermal CVD)	CVD qui utilise des lampes chauffantes, par exemple, pour chauffer rapidement le substrat. Ne chauffer que le substrat plutôt que le gaz ou la chambre de réaction aide à réduire les réactions en phase gazeuse indésirables qui mènent à la formation de particules.

**Tab. 1.1:** Différentes variantes de CVD et appellations correspondantes.



**Fig. 1.10:** Schéma de principe d'un dépôt CVD en phase hétérogène comprenant l'adsorption et la diffusion des réactifs à la surface du substrat, des réactions chimiques hétérogènes, la germination et la croissance du film, la désorption des sous-produits de réactions.

1. à basse température, c'est le régime cinétique de surface : l'apport en matière réactive est supérieur à ce qui est consommé par la surface ; ce sont donc les réactions de surfaces (chimisorption, réaction chimique, migration surfacique, incorporation au réseau, désorption) qui imposent la vitesse du dépôt. La vitesse de croissance,  $V$ , dépend alors fortement de la température  $T$  du substrat, selon une loi d'Arrhénius :  $V = k \cdot \exp(-E_a/RT)$ , où  $E_a$  est l'énergie d'activation apparente du dépôt, et  $R$  la constante des gaz parfaits.
2. à plus haute température, la cinétique de surface devient tellement rapide que le dépôt est limité par la diffusion des espèces gazeuses réactives au travers d'une couche limite jusqu'au substrat. C'est le régime diffusif, lequel dépend peu de la température du dépôt.
3. à encore plus haute température une dégradation de la vitesse du dépôt peut se produire, en raison d'une déplétion des réactifs (par réaction en phase homogène par exemple) ou à une désorption accrue. Selon les réactifs utilisés, il peut également s'agir de l'apparition d'une réaction alternative impliquant une gravure à haute température.



**Fig. 1.11:** Régimes de croissance en CVD

## Épitaxie par jet chimique

L'épitaxie par jet chimique (EJC) (ou CBE, pour *chemical beam epitaxy*) peut être considérée comme une technique hybride de l'EJM et de la CVD. Ce type de dépôt est pratiqué en ultravide et met en oeuvre des faisceaux moléculaires de gaz réactifs, typiquement des hydrures ou des organométalliques.

### 1.2.2.2 Mécanismes de croissance avec catalyseur

#### Le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide

De loin la façon la plus connue de faire croître des nanofils, la croissance de cristaux vapeur-liquide-solide (VLS) a été mise en évidence par Wagner et Ellis dans les années 1960 [38, 39]. Ce procédé met en oeuvre une particule métallique formant un alliage liquide avec le matériau à faire croître. Cette particule agit comme « catalyseur » de la croissance en tant que site préférentiel d'adsorption et/ou de décomposition du précurseur (selon la méthode de dépôt). Les adatoms passent alors en phase liquide en s'incorporant à la goutte, jusqu'à la sursaturer, si bien que tout apport supplémentaire de matière entraîne la précipitation du matériau, laquelle, se produisant à la base de la goutte, entraîne la croissance d'un fil dont le diamètre est fixé par le rayon de base de la goutte. Le gradient de concentration existant entre les couches de liquide superficielles et l'interface liquide-solide où le matériau précipite entretient la diffusion des atomes vers l'interface liquide-solide. Ce mécanisme est appelé VLS parce qu'il met en oeuvre une *Vapeur* (le précurseur) et un *Liquide* (la goutte) pour synthétiser un objet *Solide* (le fil).

Dans le cas des NFs de silicium, l'alliage liquide peut être composé d'un mélange d'or et de silicium. Selon la méthode de dépôt, le précurseur est soit une molécule gazeuse contenant l'élément à déposer (comme le monosilane, le disilane, le trichlorosilane, etc, en dépôt chimique en phase vapeur), soit l'élément même en phase gazeuse (comme du silicium vaporisé, en épitaxie par jet moléculaire ou en ablation laser).

La VLS peut être décomposée en différentes étapes [40] :

1. transport du gaz précurseur contenant le matériau à faire croître jusqu'à la région où sont présentes les gouttelettes catalytiques ;
2. l'adsorption de la molécule gazeuse considérée à la surface de la gouttelette d'alliage liquide ;
3. dans le cas de la CVD, la décomposition du gaz réactif à la surface de la gouttelette ;
4. la dissolution du matériau dans la gouttelette ;
5. sa diffusion vers l'interface liquide-solide ;
6. l'accrétion des atomes du matériau considéré aux substrats puis au fil, cette accrétion maintenant le gradient de concentration dans la goutte nécessaire à la diffusion du matériau.

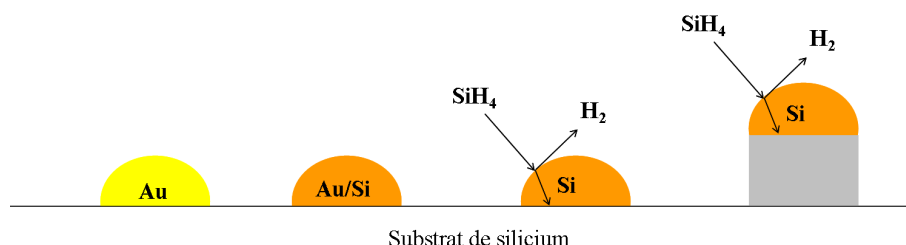
La figure 1.12 résume les étapes du mécanisme de croissance VLS dans le cas de la CVD, avec le silane utilisé comme précurseur gazeux et l'or comme catalyseur.

Les figures 1.13.(c), 1.14 et 1.15 montrent des nanofils de silicium obtenus par croissance VLS dans le cas de différentes techniques de dépôt :

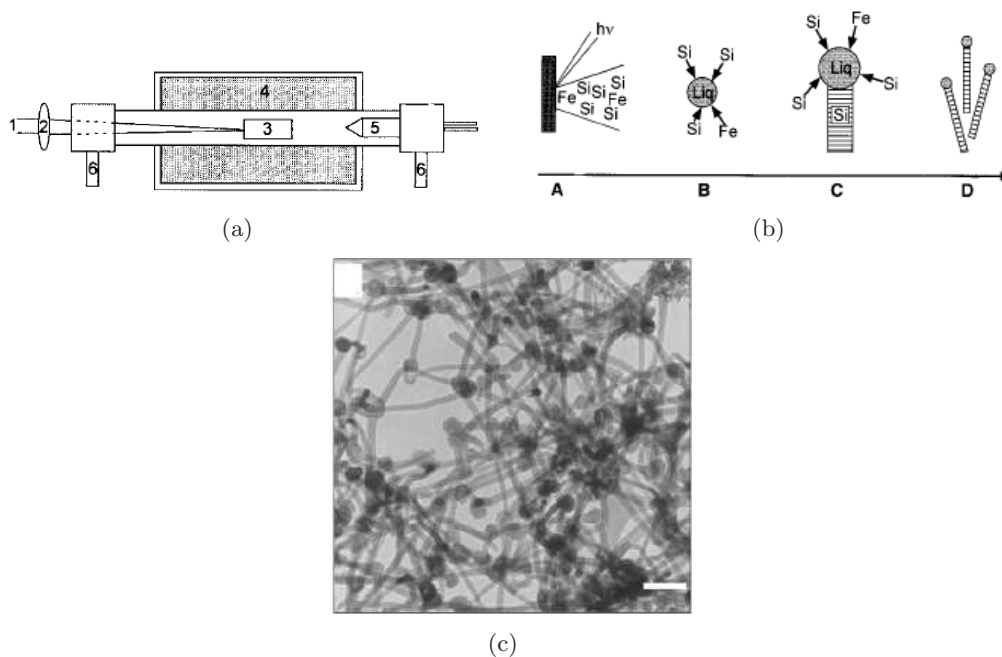
- ablation laser (d'après [21]) ;
- dépôt chimique en phase vapeur (d'après [41]) ;
- épitaxie par jet moléculaire (d'après [42]).

#### Le mécanisme de croissance vapeur-solide-solide

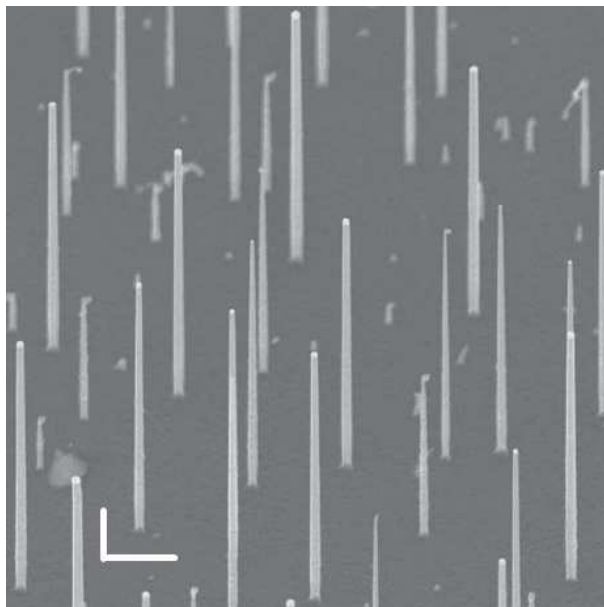
Ce mécanisme est très similaire à la VLS, si ce n'est qu'ici, la particule en action reste solide durant la croissance (d'où le nom du mécanisme).



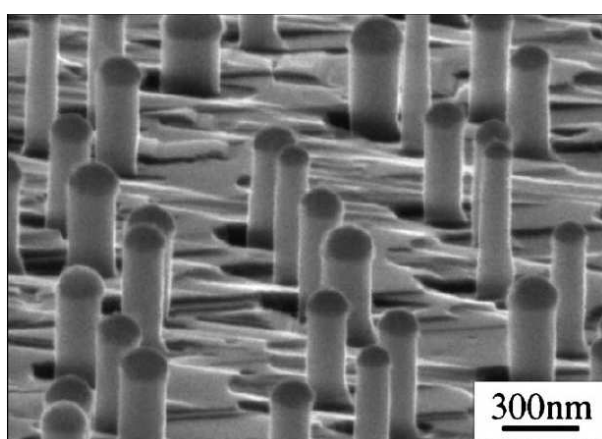
**Fig. 1.12:** Représentation schématique du mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide, dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur, avec le silane comme précurseur gazeux et l'or comme catalyseur.



**Fig. 1.13:** Nanofils de silicium obtenus par croissance VLS dans le cas de l'ablation laser et schéma de principe. (a) Schéma du réacteur de dépôt par ablation laser appliquée à la croissance de NFSCs. Un laser (1) est focalisé (2) sur une cible (3) située à l'intérieur d'un tube en quartz, lequel est maintenu en température par un four cylindrique (4) qui l'englobe. Un doigt froid (5) est utilisé pour collecter les produits grâce au flux gazeux qui est introduit dans le tube par un contrôleur de débit (6, à gauche) et évacué par un système de pompage (6, à droite). (b) Modèle de croissance pour les nanofils dans le cas de l'ablation laser. (A) L'ablation laser d'une cible de  $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$  crée une vapeur chaude et dense en Si et en Fe. (B) La vapeur se condense en petits clusters, par refroidissement dû aux collisions des espèces de Fe et de Si de la phase gazeuse. La température du four est contrôlée pour maintenir les agrégats de Si-Fe à l'état liquide. (C) La croissance des nanofils commence après que le liquide s'est sursaturé en silicium et continue aussi longtemps que les agrégats Si-Fe restent à l'état liquide et que le Si gazeux est disponible. (D) La croissance se termine quand les fils sortent de la zone chaude de réaction, transportés par le gaz porteur jusqu'au doigt froid où les agrégats de Si-Fe solidifient. (c) Image TEM des nanofils produits après ablation laser d'une cible de  $\text{Si}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ . Échelle = 100 nm. (D'après [21].)



**Fig. 1.14:** Vue MEB de NFs Si obtenus en UHV-CVD sur substrat Si(111), avec l'or comme catalyseur et le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  comme précurseur gazeux. D'après [41].



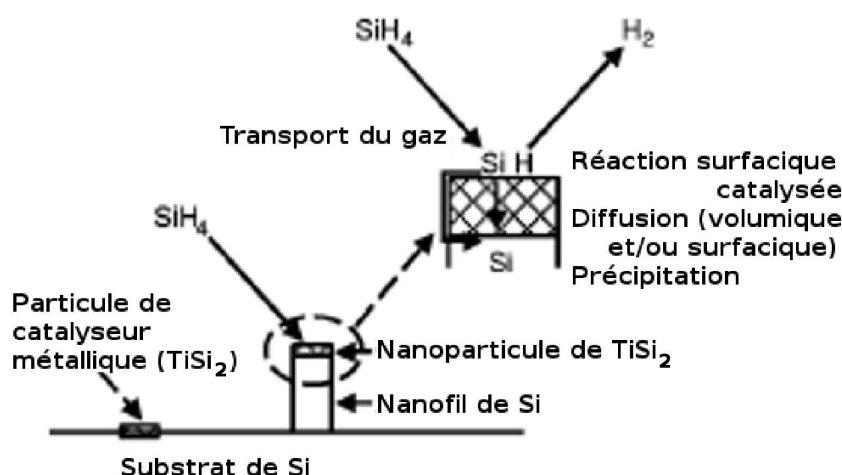
**Fig. 1.15:** Vue d'ensemble en MEB de nanofils de silicium obtenus par croissance VLS dans le cas de l'EJM, sur substrat Si(111), avec l'or comme catalyseur. D'après [42].

Il a été mis en évidence par Kamins [43], qui utilisait des îlots de siliciures de titane,  $\text{TiSi}_2$ , pour initier la croissance des nanofils.

Selon Kamins et al., la réaction catalytique de décomposition du gaz contenant le silicium forme un film très fin, riche en silicium, de quelques monocouches d'épaisseurs ( $\leq 5$  nm) à la surface de l'îlot de  $\text{TiSi}_2$  situé à l'extrémité supérieure du fil. L'excès de silicium à la surface implique l'existence d'un gradient de concentration à l'origine de la diffusion du silicium excessif dans l'îlot de  $\text{TiSi}_2$ . Ce Si excessif doit probablement précipiter, soit au niveau d'une interface, soit au niveau d'une surface. Pour former des quantités macroscopiques de silicium à la surface libre de la particule de  $\text{TiSi}_2$ , une interface supplémentaire doit être créée, ce qui augmente probablement l'énergie du système. En outre, si le Si en excès diffuse jusqu'à l'interface  $\text{TiSi}_2/\text{Si}$  sous-jacente à la particule, il peut s'attacher au silicium sans susciter d'augmentation de l'énergie du système par création d'une nouvelle interface. Comme les atomes de Si précipitent sur le silicium sous-jacent, l'îlot de  $\text{TiSi}_2$  est soulevé et un fil de Si se forme.

La figure 1.16 résume le mécanisme de croissance VSS qu'on peut diviser en différentes étapes :

1. transport du gaz précurseur contenant le silicium vers les îlots catalytiques ;
2. l'adsorption du gaz à la surface de la particule considérée ;
3. sa décomposition ;
4. sa diffusion vers l'interface particule-solide, au travers de la particule ou sur ses flancs ;
5. la précipitation du silicium au niveau de l'interface particule-substrat, laquelle maintient le gradient de concentration nécessaire à la diffusion du matériau.



**Fig. 1.16:** Représentation schématique du mécanisme de croissance vapeur-solide-solide, dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur, avec le silane comme précurseur gazeux et  $\text{TiSi}_2$  comme catalyseur. (D'après Réf. [43]).

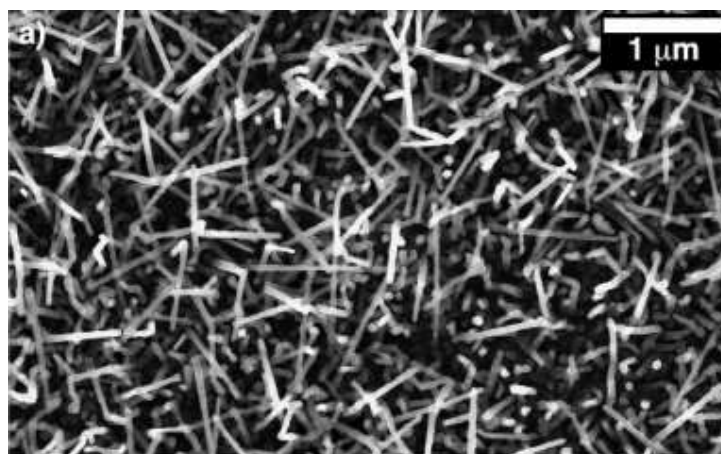
Toujours selon Kamins et al., si toutes ces étapes se produisent suffisamment rapidement, il n'est pas nécessaire que la particule soit sous l'état liquide. De ces étapes, celle de la diffusion du Si au travers ou autour des particules est vraisemblablement très différente dans le cas d'une particule solide ou liquide. En effet, le coefficient de diffusion est habituellement de quelques ordres de grandeurs supérieur dans le liquide que dans le solide.

Kamins ajoute que, pour permettre la croissance des fils, le transport du silicium loin de la surface de la particule ne doit pas être l'étape la plus lente. Car, si la diffusion du silicium



en surface ou en volume n'est pas suffisamment rapide, la décomposition surfacique du silicium mènerait à l'encapsulation de la particule. Dès lors le gaz précurseur n'entre plus en interaction avec la particule qui ne peut plus continuer à catalyser la réaction de décomposition. Le silicium se dépose alors à la vitesse de croissance correspondant à la simple croissance de silicium sur silicium et aucun fil ne se forme.

La figure 1.17 donne un exemple de nanofils de silicium obtenus par croissance VSS [43].



**Fig. 1.17:** Image MEB de nanofils de Si obtenus par croissance VSS avec des catalyseurs de  $\text{TiSi}_2$ . (D'après Réf. [44].)

### Le mécanisme de croissance solide-liquide-solide

La synthèse de nanofils de silicium par le mécanisme de croissance solide-liquide-solide (SLS) a été mis en évidence par H.F. Yan et al. [45]. Il a également été utilisé pour la synthèse de nanofils de composite or-silice [46].

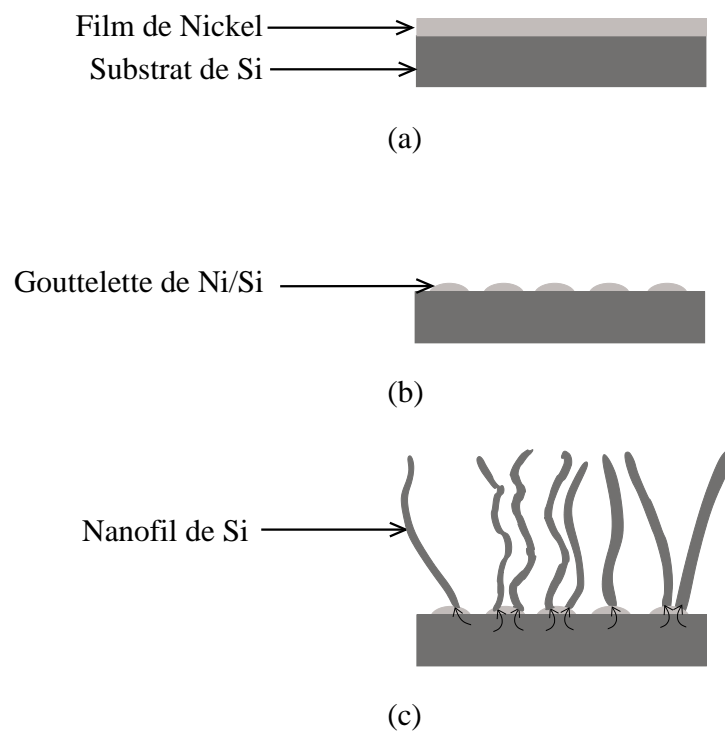
Yan et al. ont fait croître des nanofils de silicium amorphes en chauffant à très hautes températures, sous atmosphère d'argon et de dihydrogène, des substrats de silicium sur lesquels un dépôt de nickel avait été réalisés au préalable. Dans leurs conditions, la pression en silicium étant jugées trop faibles pour permettre une croissance VLS, ils ont postulé que les croissances se produisaient par diffusion du silicium au travers de l'alliage fondu formé à haute température à la surface du substrat entre le métal et le silicium, et où, par saturation en silicium, une précipitation se produit à la surface des gouttes menant à la croissance de fils. Comme ce procédé forme, à partir de silicium solide (substrat) et au travers d'une phase liquide, des nanofils solides, il a été nommé le mécanisme de croissance solide-liquide-solide.

La figure 1.18 résume le mécanisme de croissance SLS.

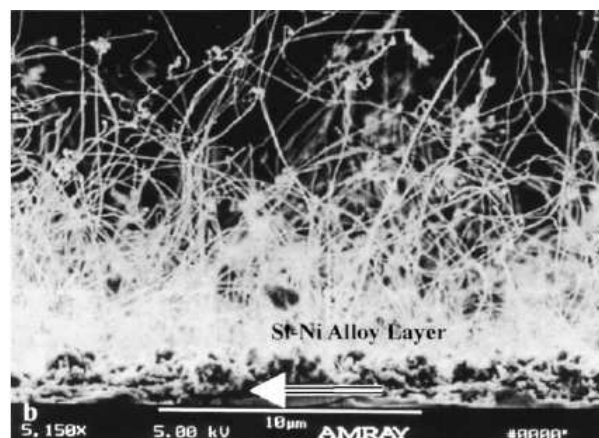
La figure 1.19 donne un exemple nanofils de silicium obtenus par croissance SLS sur substrat de Si(111) [45].

#### 1.2.2.3 Croissance sans catalyseur

La croissance de nanofils sans catalyseurs métalliques a été démontrée, au travers du mécanisme dit de croissance assistée par oxyde (OAG, pour l'anglais *Oxide-Assisted Growth*) [47] qui fait intervenir des oxydes à la place des métaux, pour induire la germination et la croissance des nanofils. Suite à une approche basée sur la théorie de la fonctionnelle densité, R.-Q. Zhang et al. [47] ont proposé le mécanisme suivant. Une poudre composée d'un mélange de Si ou  $\text{SiO}_2$  est



**Fig. 1.18:** Représentation schématique du mécanisme de croissance solide-liquide-solide. (a) Film de nickel sur substrat de silicium. (b) Formation de gouttelette de Ni/Si par recuit à haute température (1000 °C). (c) Croissance des nanofils à 1000 °C en absence de précurseur gazeux : le silicium du substrat transite par les gouttes de Ni/Si et précipite à leur surface, donnant naissance à des nanofils de Si.



**Fig. 1.19:** Image MEB en section transversale des nanofils de Si crus sur Si(111) par le mécanisme SLS. Les particules de Si-Ni sont visibles à la surface du substrat. (D'après Réf. [45].)

vaporisée (par ablation laser, par exemple, ou thermiquement). La vapeur résultante est principalement constituée d'agrégats de sous-oxydes de silicium, insaturés et hautement réactifs pour former préférentiellement des liaisons Si-Si covalentes avec les autres agrégats. (En revanche, un agrégat d'oxyde riche en oxygène forme préférentiellement des liaisons Si-O avec les autres agrégats). Ainsi donc, un cluster de sous-oxydes se dépose à la surface du substrat de silicium et certains de ces atomes hautement réactifs forment des liaisons covalentes avec le substrat, ce qui limite la mobilité de l'agrégat à la surface du substrat. Les atomes de silicium, ayant des liaisons pendantes et présents dans le même agrégat, sont maintenant exposés à la vapeur, avec leurs liaisons pendantes directement dirigée vers elle. Ils agissent comme des *nuclei* qui absorbent les agrégats d'oxyde de silicium supplémentaires et facilitent la formation de nanofils de silicium avec une certaine orientation cristalline. Les atomes d'oxygènes des agrégats des sous-oxydes de silicium sont probablement expulsés par les atomes de silicium lors de la croissance des NFs de Si et diffusent vers les bords formant une couche d'oxyde chimiquement inerte. La croissance unidirectionnelle est ainsi facilitée. En d'autres termes, la couche d'oxyde hautement réactive  $\text{SiO}_x$  ( $x > 1$ ) se situant à la pointe du fil agit comme un collecteur des oxydes de silicium en phase vapeur, alors que la couche  $\text{SiO}_2$  sur les flancs du nanofil empêche toute croissance latérale.

R.-Q. Zhang et al. [47] ont appliqué leur méthode pour faire croître, par le même mécanisme, des nanofils d'autres semiconducteurs : Ge [48], GaN [49], GaAs [50], GaP [51], etc.

Dans le cas de certains semiconducteurs, notamment III-V et II-VI, la croissance de nanofils sans catalyseur métallique, ni même par OAG est possible. C'est le cas, par exemple, de ZnO [52], de GaAs [53] et de GaN [54]. La possibilité de faire croître de telles structures sans catalyseur serait dû à l'existence, pour ces matériaux, d'énergies de surface très différentes selon les orientations cristallines induisant l'existence de plans plus réactifs que d'autres.

#### 1.2.2.4 Hétérostructures et structures branchées

Du fait de leur géométrie qui permet aux contraintes de se relaxer plus facilement que dans le matériau massif, les nanofils offrent la possibilité de réaliser des hétérostructures. Ici, nous discutons des structures complexes que sont les hétérostructures axiales et radiales, et des nanofils branchés, également appelés nano-arbres (*nanotrees*).

#### Hétérostructures

Il est possible de réaliser des hétérostructures dans les NFSCs. Elles sont de deux types :

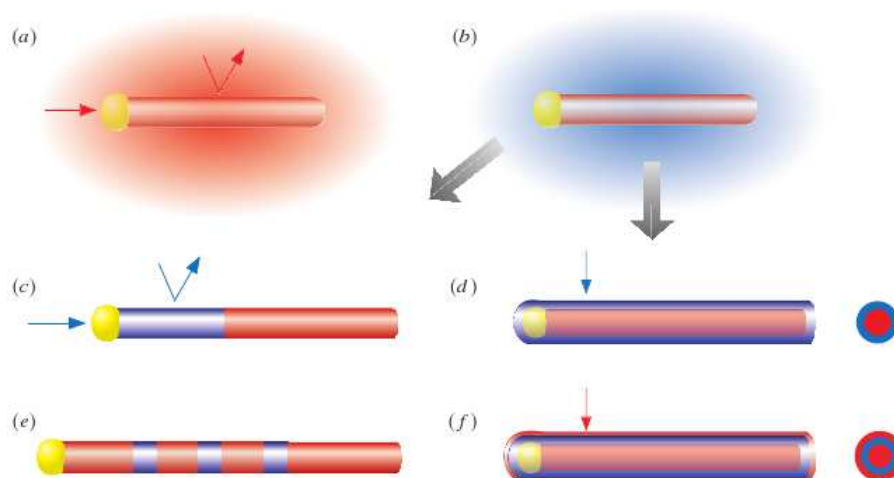
**les hétérostructures axiales** : les hétérostructures sont réalisées dans l'axe du nanofil ;

**les hétérostructures radiales** : les hétérostructures sont réalisées radialement de sorte à former une structure coeur-coquille (*core-shell*), où un nanofil d'un matériau A est entouré d'une gaine de matériau B.

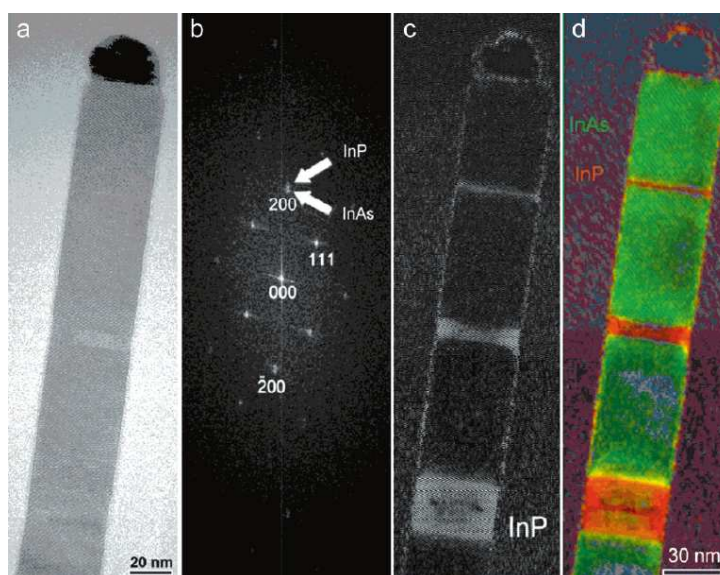
Il est également envisageable de réaliser des hétérostructures plus complexes qui compilent ces deux types d'hétérostructures.

La figure 1.20 schématise les réalisations possibles d'hétérostructures : (a) l'incorporation préférentielle d'un réactif mène à la croissance axiale 1D ; (b) un changement dans le réactif mène à (c) la croissance d'une hétérostructure axiale, soit à (d) la croissance d'une hétérostructure radiale, selon que le réactif est incorporé (c) au niveau du catalyseur ou (d) uniformément à la surface du nanofil. Le changement successif des réactifs produira (e) un enchaînement d'hétérostructures axiale ou (f) une structure coeur-polycoquille (CPC) [55].

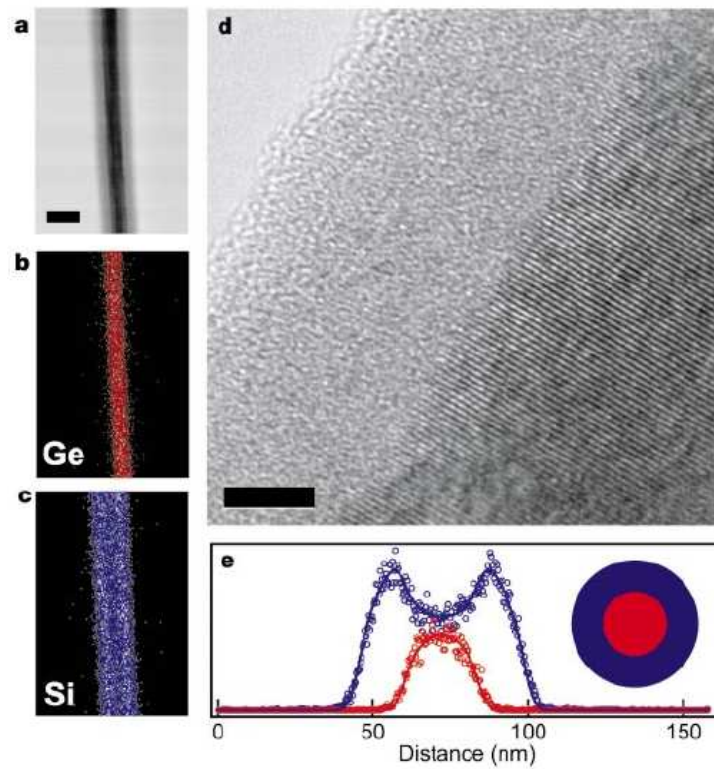
La figure 1.21 offre un exemple d'hétérostructure axiale de InAs/InP [56]. La figure 1.22 donne celui d'un nanofil coeur-coquille de Si-Ge (Ge : coeur ; Si : coquille) [57].



**Fig. 1.20:** Vue schématique de la réalisation de nanofils hétérostructurés. (a) L'incorporation préférentielle d'un réactif mène à la croissance axiale 1D ; (b) un changement dans le réactif mène à (c) la croissance d'une hétérostructure axiale, soit à (d) la croissance d'une hétérostructure radiale, selon que le réactif est incorporé (c) au niveau du catalyseur ou (d) uniformément à la surface du nanofil. Le changement successif des réactifs produira (e) un enchaînement d'hétérostructures axiales ou (f) une structure coeur-polycoquille. (D'après [55].)



**Fig. 1.21:** Nanofil avec hétérostructure axiale d'InAs/InP. (a) Photographie en microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) d'un fil de 40 nm de diamètre. (b) Transformée de Fourier inverse (c) Spectre en puissance de l'image (a). L'InP (en clair) est situé en trois endroits avec des largeurs respectives de 25, 8 and 1.5 nm, approximativement. (d) Images surimposées. Les zones d'InAs ont été colorées en vert et celles de l'InP en rouge. (D'après [56].)



**Fig. 1.22:** Nanofil Ge-Si avec une structure coeur-coquille. (a) Image en microscopie sur fond clair d'un fil coeur-coquille non recuit de Ge-Si avec une coquille de Si-p amorphe. Échelle = 50 nm. (b), (c), Cartographie TEM élémentaire des concentrations en Ge (en rouge) et du Si (bleu) dans le nanofil montré en (a). (d) Image HR-TEM d'un nanofil représentatif venant de la même synthèse que celui de (a)-(c). Échelle = 5 nm. (e) Cartographie élémentaire en section transversale montrant les concentrations de Ge (cercles rouges) et de Si (cercles bleus). Les lignes continues représentent la section transversale théorique pour un coeur de 26 nm de diamètre, une coquille épaisse de 15 nm, et une interface d'1 nm. (D'après [57])



### Structures branchées

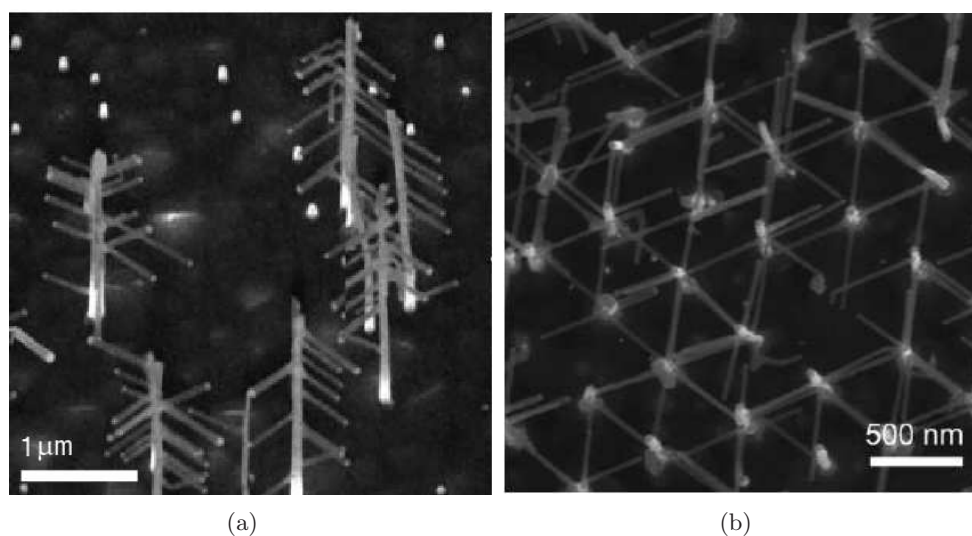
La réalisation de nanofils branchés par synthèse en solution a été démontrée pour de nombreux matériaux, par exemple pour CdSe [58], MnS [59], et PdMO<sub>4</sub> [60].

Mais des structures branchées peuvent également être réalisées par voie physique, notamment par PVD ou CVD.

En effet, la CVD en présence de Sn permet la croissance de structures branchées de ZnO [61], de SnO [62], de SiO<sub>2</sub> et Si [63]. Dans ces derniers cas, c'est une vapeur de Sn qui, se condensant sur les flancs des fils en cours de croissance, permet l'obtention de nouveaux catalyseurs permettant la croissance de branches.

Il est également possible de déposer des particules préformées sur des fils déjà crus pour former des structures branchées hiérarchiques, comme cela a été démontrée pour GaP, InP, GaAs, InAs [64] et GaN [28], dans le cas de la MOCVD ; pour InN et GaN [65] ; pour le Si [66], dans le cas de l'ablation laser ; pour GaAs [67] dans le cas de l'EJM.

Certains auteurs, comme Lars Samuelson, voit dans les structures branchées l'étape suivante naturelle dans les études des nanofils, en cela qu'elles offrent la possibilité de réaliser des structures à large échelle formées de nanofils individuelles branchées. La figure 1.23 montre une vue MEB d'un champ de nanoarbres de GaP ((a), d'après [68]) et d'un réseau de nanoarbres de InAs interconnectés ((b), d'après [69]).



**Fig. 1.23:** (a) Vue MEB d'un champ de nanoarbres de GaP. (D'après [57].) (b) Vue MEB d'un réseau de nanoarbres de GaP. (D'après [69].)

### 1.2.3 Comparaison entre approche Bottom-Up et Top-Down

Nous dressons ici une rapide comparaison entre les deux approches.

Il est clair qu'à l'heure actuelle, la compatibilité CMOS, la résolution et le contrôle de la localisation sont à l'avantage des approches *top-down*. En revanche, l'approche *bottom-up* d'obtention des nanofils offrent d'autres avantages.

D'abord, du fait de leur synthèse, des facteurs de forme irréalisables par approche *top-down* sont accessibles. Le problème des rugosités de surface issues des gravures ne se pose pas. Ensuite, du fait de leur géométrie, les nanofils relaxent mieux les contraintes que les couches minces, et

permettent l'accommodation de matériaux de paramètres de mailles très différents. Ce point ouvre des perspectives à la fois dans la modulation de composition et la réalisation d'hétérostructures, permettant l'ingénierie de bande interdite [70] et la croissance de nanofils sur tout type de substrat. Concernant toujours les hétérostructures, la réalisation de structures coeur-coquilles est facilement réalisable en approche *bottom-up*, alors qu'elle est beaucoup plus limitée dans le cas du *top-down*.

Enfin, notons qu'on oppose souvent les approches *top-down* et *bottom-up*, mais il est tout à fait possible de les envisager comme deux approches complémentaires. Particulièrement, en matière de localisation, l'utilisation d'étapes de photolithographie s'avèrent souvent nécessaire (cf. §. 1.3.2.1).

## 1.3 Enjeux et Applications Visées

Les NFSCs offrent des intérêts dans de nombreux domaines technologiques comme la nano-électronique (qu'il s'agisse d'interconnexions, de canaux de transistor) ou des champs d'applications émergents comme la photonique, la détection chimique et biologique, et les cellules solaires. Mais si les nanofils offrent de nombreux intérêts pour de multiples domaines d'application, il reste néanmoins des défis à relever pour les intégrer.

### 1.3.1 Enjeux et défis

Concentrons-nous ici davantage sur le champ de la microélectronique. L'activité de cette dernière, drainée depuis des décennies par une réduction de la taille de ses composants essentiels, tels le MOSFET (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*), qui permet une augmentation de la densité d'intégration et de la rapidité des transistors, se heurte aujourd'hui à des limites économiques et physiques. Ces dernières sont, par exemple, en ce qui concerne le MOSFET :

- les effets canal court (courant tunnel direct entre la source et le drain, dû à l'abaissement de la barrière de potentiel entre drain-canal-source) ;
- l'augmentation de l'effet *Drain Induced Barrier Lowering DIBL* (diminution de la barrière de potentiel entre source-drain due au champ appliqué sur le drain) ;
- le contrôle électrostatique du canal (déplétion partielle du canal) ;
- la diminution de rapport  $I_{On}/I_{Off}$  (surtout l'augmentation de courant  $I_{Off}$  ;  $I_{On}$  étant le courant dans l'état passant, et  $I_{Off}$  le courant dans l'état bloqué).

Ces problèmes peuvent être en partie résolus par une augmentation du couplage capacitif entre la grille et le canal :  $C_g = \epsilon \times \epsilon_0 \times \frac{S}{e_{ox}}$  où  $S$  est la surface de contact,  $e_{ox}$  est l'épaisseur de l'oxyde et  $\epsilon$  est la permittivité de l'oxyde. Un moyen de le faire est d'utiliser des isolants à forte constante diélectrique (*high k*), tels que l'oxyde d'hafnium  $HfO_2$ , déjà utilisé par *Intel*, dans les technologies 45 nm, depuis 2007. L'autre voie consiste à utiliser des architectures qui augmentent la valeur du couplage capacitif entre la grille et le canal par augmentation de la surface de la capacité MOS. Il s'agit des architectures multi-grilles et à grilles enrobantes.

Aujourd'hui déjà, des architectures à doubles ou triples grilles sont développées par des industriels, tels *Intel* et *Infineon*. En outre, la *Roadmap for downscaling and introducing new technologies in the semiconductor industry* [1] encourage à l'introduction de structures unidimensionnelles à grille enrobante (All-Around Gate nanowire FET). Et pour cause, cette structure rassemble trois intérêts qui sont :

1. le contrôle électrostatique de la grille sur le canal (déplétion totale du canal) [71]

2. la densité de courant transportée entre la source et le drain (structure multifil) ;
3. la densité d'intégration par superposition dans l'axe vertical des transistors, ce qui ouvre des perspectives en intégration 3D.

En effet, le transistor à nanofils à grille enrobante présente, en théorie, un excellent rapport  $I_{On}/I_{Off}$  (surtout un très faible courant  $I_{Off}$ ), un meilleur contrôle des effets de canal court [71] et un bon contrôle du DIBL grâce au renforcement du couplage électrostatique entre le canal et la grille [72].

Mais si les nanofils offrent de nombreux intérêts pour des domaines d'application variés, il reste néanmoins des défis à relever pour les intégrer.

Et plus particulièrement dans le cas des nanofils obtenus par CVD, ces défis concernent, d'abord, **le contrôle de la croissance**, avec, à la fois :

- la **localisation** (ou positionnement) des fils ou des catalyseurs, permise soit par l'utilisation de techniques de lithographies classiques ou plus innovantes (utilisation de masques de copolymères dibloc), soit par des techniques d'assemblage post-croissance.
- le **contrôle de la taille des fils**, selon l'application visée, permise soit par utilisation de catalyseurs calibrés (lithographie, colloïdes), soit par croissance dans des membranes (*templates*).
- le **contrôle de la direction de croissance** nécessitant de choisir le substrat, de guider la croissance dans des gabarits, de choisir le catalyseur approprié qui peut jouer sur la direction de croissance, déterminer la compatibilité du diamètre recherché, lequel peut aussi jouer sur la direction de croissance.

Les autres défis à relever concernent plus à proprement parler **l'intégration** elle-même, avec :

- la **compatibilité du catalyseur** avec l'application visée, quand on sait, par exemple, que les métaux peuvent être à l'origine de centres profonds dans le silicium, qui dégradent les propriétés de transport [73]. Régler ce point demande d'établir quelles peuvent être les catalyseurs utilisables pour une application donnée, ou à contourner le problème par des techniques d'obtention de fils ne faisant appel à aucun catalyseur ;
- la **compatibilité des paramètres de croissance** avec les procédés mis en oeuvre, dans les zones d'interconnexion (*back-end*) ou de transistors (*front-end*). Régler ce point, c'est se poser, encore une fois, la question du choix du catalyseur (trouver un catalyseur qui permet une croissance à basse température) et de la méthode de dépôt (utilisation de plasma pour diminuer les températures de dépôt en CVD).
- le **dopage** : faut-il doper en cours de croissance, après, par implantation, diffusion, etc ? Est-il même possible de doper des nanofils de diamètre inférieur à 5 nm ? Quel est le rôle de l'environnement électrostatique sur l'activation des dopants ?
- la **passivation** des nanofils, nécessitant le contrôle de leur oxydation ou de dépôt d'oxyde pour la réalisation des coeurs coquilles ;
- la **prise de contact**.

Le tableau 1.2 résume les défis posés par l'intégration des NFSCs et les moyens à mettre en oeuvre pour les résoudre.

### 1.3.2 Organisations des nanofils

Le verrou principal à l'intégration des nanofils est leur localisation. Nous développons donc plus particulièrement ce point dans cette section, en présentant dans un premier temps des méthodes d'organisation des catalyseurs, et dans un second temps, des méthodes d'organisation post-croissance des nanofils.



Thématique	Précisions	Moyens à mettre en oeuvre
Contrôle de la croissance	<p>Localisation</p> <p>Contrôle de la dimension selon l'application recherchée</p> <p>Contrôle de la direction de croissance</p>	<p>Techniques de lithographies classiques Techniques de lithographie innovantes Techniques d'assemblage post-croissance</p> <p>Lithographie Templates</p> <p>Choix du substrat Choix du catalyseur Templates</p>
Intégration	<p>Compatibilité du catalyseur avec l'application visée</p> <p>Compatibilité des paramètres de croissance avec les procédés (back-end, front-end)</p> <p>Dopage</p> <p>Passivation</p> <p>Prise de contact</p> <p>Réduction des résistances d'accès</p>	<p>Choix du catalyseur Croissance sans catalyseur</p> <p>Choix du catalyseur Méthode de dépôt (PECVD)</p> <p>Techniques de dopage (en cours de croissance, après, implantation, diffusion,...) Activation des dopants Rôle de l'environnement électrostatique sur l'activation des dopants</p> <p>Dépôt de diélectrique (réalisation de structures coeur-coquille)</p>

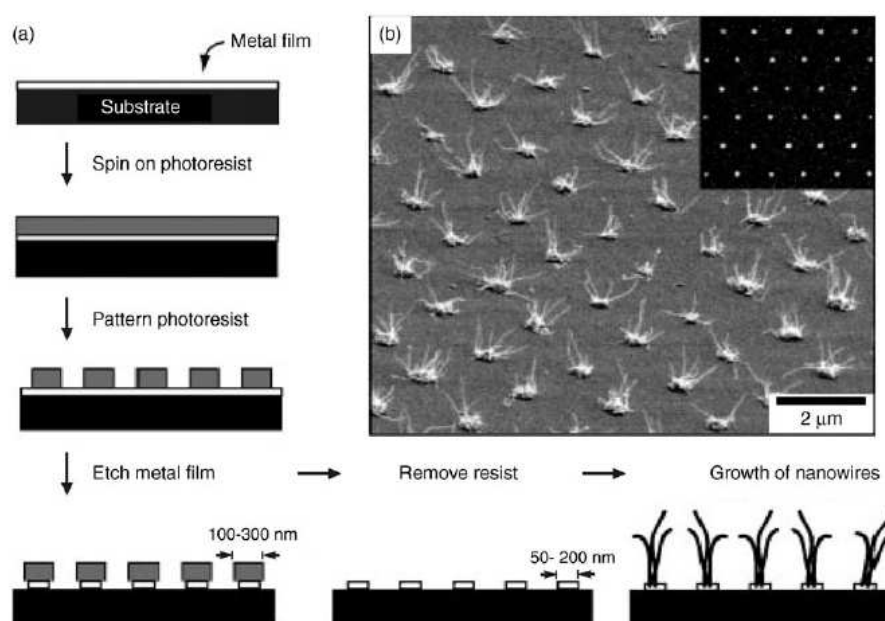
Tab. 1.2: Défis posés par l'intégration des nanofils.

### 1.3.2.1 Croissance organisée

De nombreuses méthodes de structuration et de modelage des surfaces peuvent être appliquées à la préparation contrôlée de plots métalliques ou de réseaux de plots métalliques à la surface d'un substrat. Différentes méthodes seront décrites ci-après.

#### Photolithographie et lithographie électronique

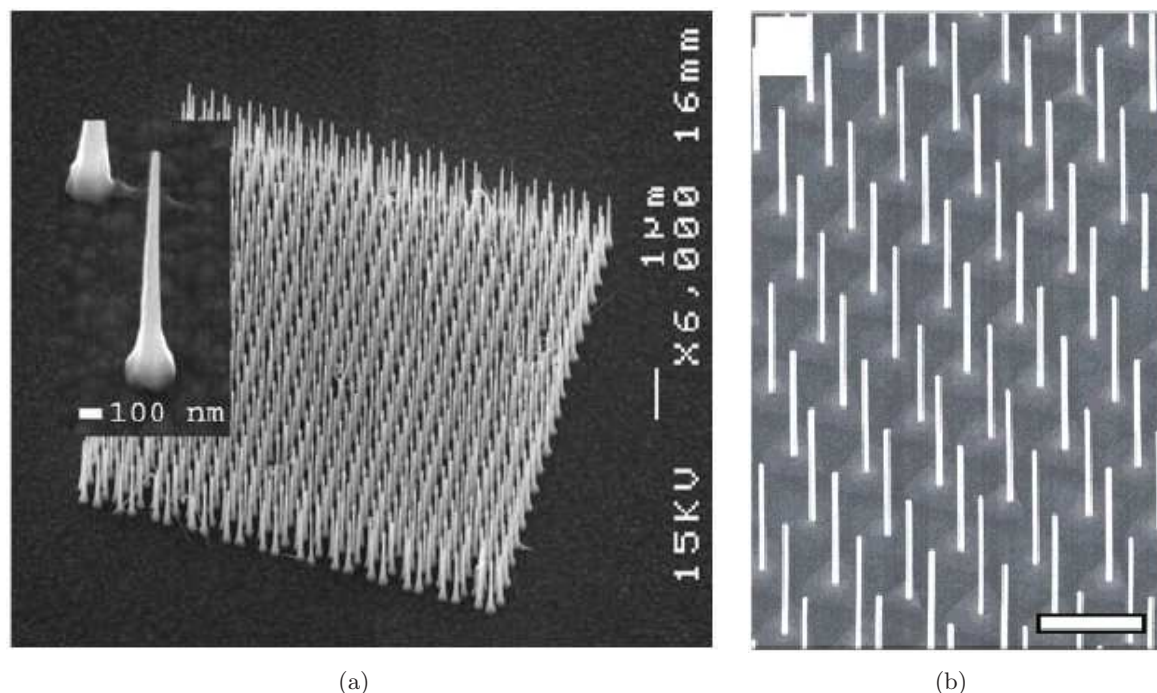
Greyson et al. [74] ont utilisé une procédure de photolithographie à décalage de phase pour la croissance organisée de nanofils de ZnO. Dans cette méthode, des masques contenant des lignes avec différents espacements ont été utilisés deux fois, après rotation, pour exposer de la photorésine positive. Le motif résultant a été transféré par gravure humide isotrope dans un film d'or pour obtenir des blocs d'or de 50 à 200 nm de côté. (Voir figure 5.2.1.3 (a).) Cette technique a l'avantage de permettre la définition de blocs d'or sur des surface de l'ordre de  $5 \text{ cm}^2$  avec des symétries variables (carré, hexagone, rectangles) et des espacements différents. Néanmoins les nanofils obtenus après croissance ne sont ni droits ni uniformément orientés : plusieurs fils (jusqu'à 20) de diamètres de 10 - 15 nm croissent d'un même plot d'or. (Voir figure 5.2.1.3 (b).) Ceci peut être causé par la largeur des blocs d'or (50 - 200 nm) et leur épaisseur (15 - 20 nm), ainsi que par l'utilisation du substrat (saphir amorphe).



**Fig. 1.24:** Méthode d'organisation de plots métalliques par lithographie à décalage de phase pour la croissance de nanofils de ZnO. (a) Schéma de principe de structuration de plots d'or par lithographie à décalage de phase et gravure, suivie de la croissance de nanofils de ZnO. (b) Exemple de nanofils de ZnO obtenus sur les plots d'or représentés en insert ( $12 \times 12 \mu\text{m}$ ). (D'après [74].)

La lithographie électronique, en tant que moyen de structurer à des échelles inférieures à 100 nm, a été appliquée pour obtenir des réseaux de plots d'or en vue de faire croître des nanofils. Mårtensson et al. [75], ainsi que Jensen et al. [76] ont réalisé des réseaux de nanofils d'InP sur des substrats de InP (111)B et des réseaux de nanofils d'InAs sur des substrats de InAs (111)B, respectivement, en épitaxie par jet chimique (CBE - *Chemical Beam Epitaxy*) (cf. figure 1.25 (a) et (b)). Si la lithographie électronique permet un bon contrôle de la résolution et de la distance

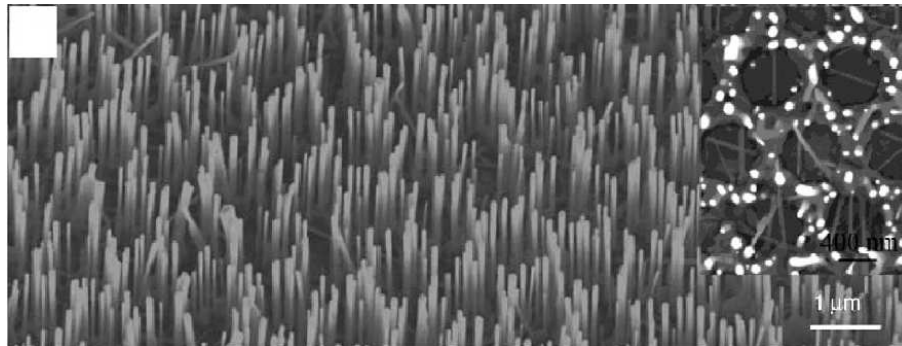
de séparation entre chaque site de croissance, elle reste en revanche une méthode longue pour insoler des surfaces de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . C'est ce qui en fait une méthode limitée pour l'obtention de croissances organisées.



**Fig. 1.25:** Nanofils obtenus à partir de catalyseurs organisés grâce à la lithographie électronique. (a) Nanofils d'InP effilés (diamètre de l'extrémité = 50nm) obtenus à partir de plots d'or (de 45 nm de haut et de 17 nm d'épaisseur) par MOVPE. (D'après [75].) (b) Nanofils d'InAs de 80 nm de diamètre obtenus à partir de catalyseur Or, par MBE, avec une distance inter-fil de 750 nm. (D'après [76].) Échelles = 1  $\mu\text{m}$ .

### Lithographie par dépôt de nanosphères

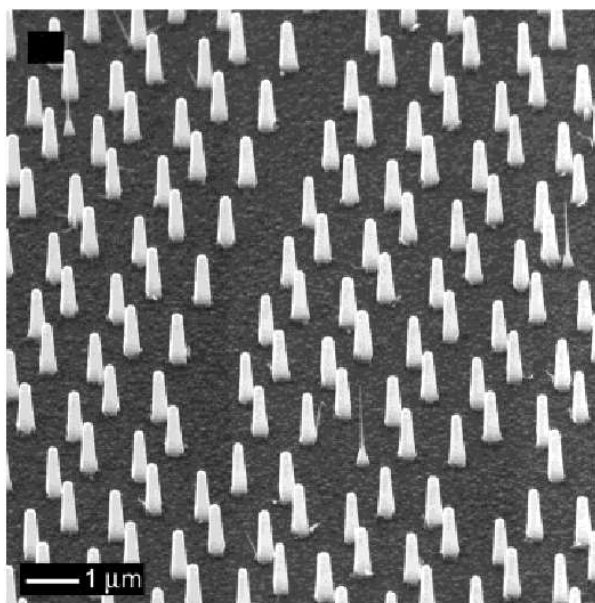
L'auto-organisation de sphères sub-microniques en une monocouche avec une structure compacte hexagonale est la base de la lithographie par dépôt de nanosphères [77]. Les nanosphères utilisées sont généralement en silice ou en polystyrène, et commercialisées. Le dépôt d'une couche unique de sphères peut être utilisé comme masque de dépôt pour nanostructurer la surface du substrat. Après dépôt du métal et retrait des sphères, un dessin formé de triangles métalliques et esquissant une forme de nids d'abeille couvre la surface. Plus les sphères sont petites, plus les îlots métalliques sont proches et plus leurs dimensions sont petites. Cette approche peut mener à l'obtention de réseaux hexagonaux de plus d' $1 \text{ cm}^2$  avec des domaines sans défaut d'une taille allant jusqu'à  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  [78]. En outre, d'autres structures peuvent aussi être réalisés si plus d'une couche de nanosphère ou de combinaison de sphères avec différentes tailles [79] sont utilisées. La lithographie par dépôt de nanosphères offre une approche lithographique simple, peu coûteuse et rapide. Elle a été déjà utilisée pour la fabrication de nombreuses nanostructures dont les nanofils. La figure 1.26 montre un réseau de nanofils de ZnO obtenus à partir de plots d'or organisés par lithographie par dépôt de nanosphères. La structure initiale en nids d'abeille formés de plots d'or est conservée après croissance [80].



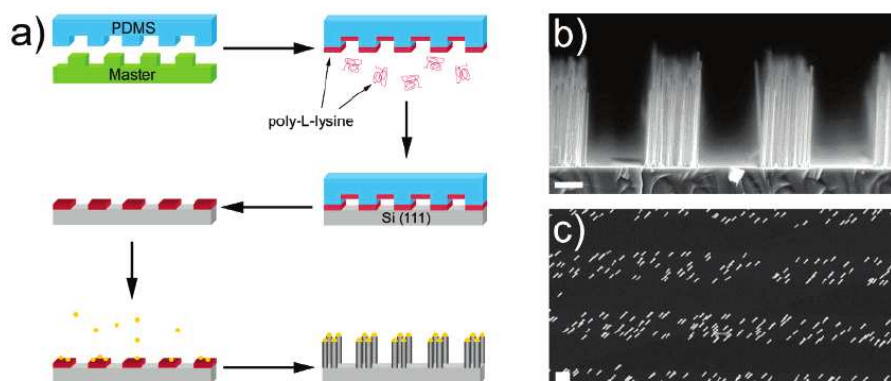
**Fig. 1.26:** Image MEB d'un réseau de nanofils de ZnO obtenus à partir d'un réseau de plots d'or organisés en forme de nids d'abeille par lithographie par dépôt de nanosphères. En insert, vue de dessus des nanofils montrant la forme en nid d'abeille du réseau. (D'après [80].)

### Lithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression (LNI) peut être utilisée pour définir des réseaux de plots métalliques, pour la croissance de nanofils semiconducteurs. Par cette technique, Mårtensson et al. [29] ont réalisé des réseaux de fils organisés d'InP (voir figure 1.27). Ce type de réseaux de nanofils, de densité ajustable (en prédefinisant le masque de nano-impression), et avec le rapport largeur/longueur variable (en contrôlant le temps de croissance) est intéressant pour la réalisation d'applications telles que les cristaux photoniques. Nikoobakht et al. [81] ont appliqué la LNI couplée à l'utilisation de colloïdes d'or pour organiser la croissance de nanofils de Si à l'échelle sub-micrométrique (cf. figure 1.28).



**Fig. 1.27:** Image MEB d'un réseau de nanofils d'InP obtenus par obtenus par MOVPE-VLS, le réseau de catalyseurs or ayant été défini par lithographie par nano-impression. Les nanofils font approximativement de  $1.5 \mu\text{m}$  de long et ont un diamètre de 290 nm. Les dimensions ont été choisies pour réaliser un cristal photonique opérant à des longueurs d'onde de  $1 \mu\text{m}$ . (D'après [29].)



**Fig. 1.28:** (a) Schéma représentant l'organisation de colloïdes d'or par tampon PDMS. Le tampon de PDMS est moulé sur le motif de la photorésine-maîtresse. Après traitement du polymère, le tampon est retiré de la résine-maîtresse et couvert d'une solution de poly-L-lysine. Le motif du tampon est transféré sur un substrat de Si(111) qui est alors immergé dans une solution de colloïdes d'or. Les motifs de colloïdes permettent alors la croissance de fils par croissance CVD-VLS selon ce motif. (b) Vue MEB en section transverse des motifs de nanofils obtenus. (c) Vue de dessus des mêmes motifs de nanofils de Si. Échelles = 1  $\mu\text{m}$ . (D'après [81].)

## Membranes poreuses

La croissance localisée de NFs d'un grande variété de matériaux peut être assurée par l'utilisation de membranes poreuses (*templates*). L'un des exemples le plus courant est celui des membranes d'alumine poreuse avec des pores ayant une organisation hexagonale, obtenues par anodisation d'une couche mince d'aluminium dans un acide moyen [82]. Avec de telles membranes deux approches sont possibles :

- soit on procède par le remplissage direct des pores par le matériau d'intérêt, souvent par électrodéposition (par exemple pour le Ni [83], le CdTe et le CdSe [32], le BiTe [84, 85], le ZnO [86],...), ou par procédé sol-gel (par exemple pour la synthèse de nanofils CdS [87], de ZnO [88], ...), ou encore par CVD.
- soit on place au fond des pores un catalyseur (par électrodéposition ou électromigration de colloïdes), en vue de réaliser la croissance des NFs par une technique telle la CVD. Cette technique a été utilisée par différentes équipes dans le cas des nanofils de Si [89, 90, 91], de GaN [92], etc.

L'intérêt principal de cette approche, outre la localisation et les fortes densités accessibles, est de pouvoir obtenir des fils guidés selon un axe qui n'est pas forcément leur direction de croissance préférentielle.

### 1.3.2.2 Organisation post-croissance

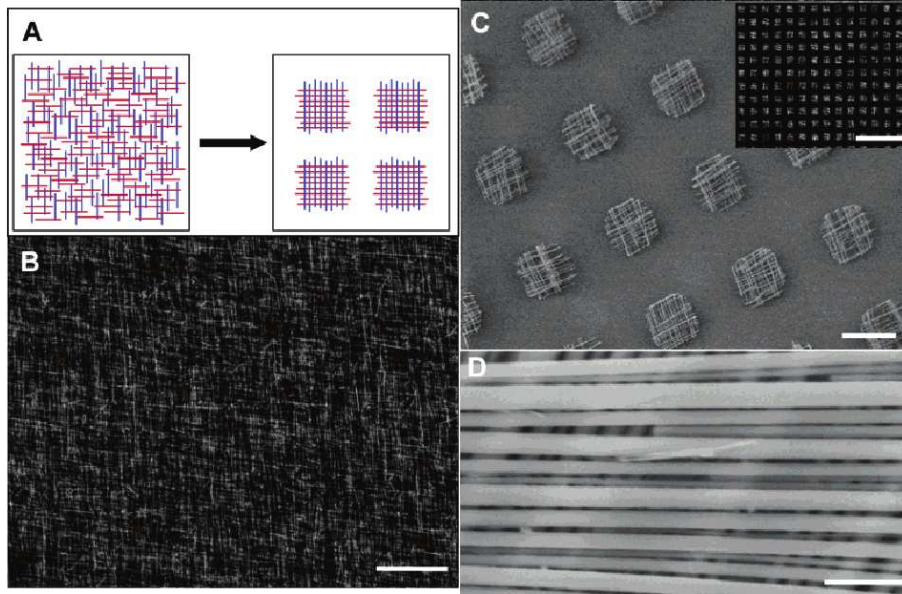
Pour positionner et organiser les nanofils après croissance, plusieurs voies sont à l'étude dont les techniques de fluide [93, 94], la diélectrophorèse [95, 96], et la fonctionnalisation de surface.

D. Wong et al. [93] ont présenté une méthode de fluide pour positionner et organiser des nanofils. Les nanofils sont alignés par la méthode Langmuir-Blodgett, avec un contrôle de l'espacement entre fils parallèles allant de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique. Ils sont ensuite transférés à des substrats planaires, dans un procédé couche par couche pour former des structures constituées de NFs parallèles ou croisés, sur des distances supérieures au centimètre. Ces structures sont ensuite modelées en réseaux répétés, de dimensions et d'espacement contrôlés par utilisation de photolithographie. Un exemple de structure réalisée par cette technique est



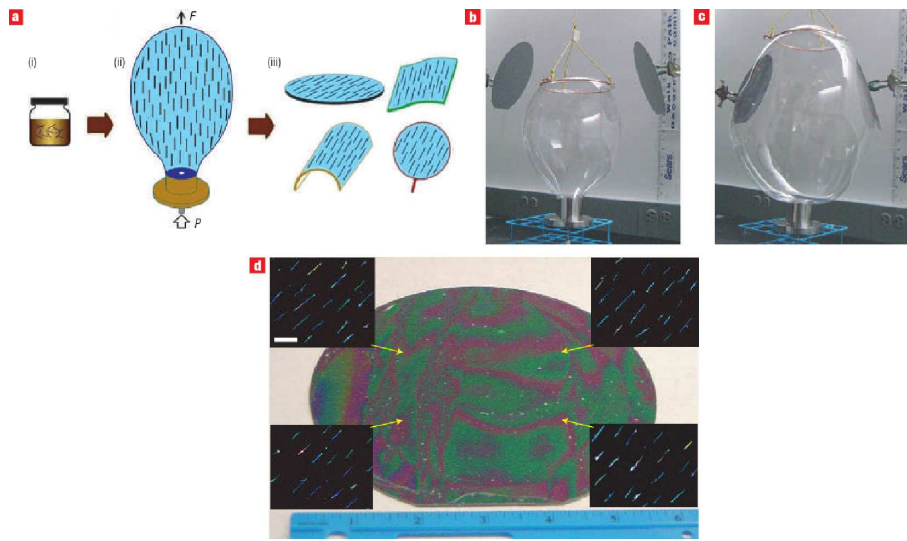
donnée par la figure 1.29, avec en (A), modelages hiérarchiques de réseaux de nanofils croisés par lithographie, dans laquelle les nanofils sont enlevés des régions se situant hors des réseaux définis ; (B) Vue en microscopie optique en champ sombre de NFs croisés déposés uniformément sur un substrat de  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  (échelle =  $50\text{ }\mu\text{m}$ ). (C) Image MEB de réseaux de nanofils croisés (échelle =  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) ; en insert, vue en microscopie optique d'une large surface couverte de ces réseaux (échelle =  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) ; (D) Image MEB d'un réseau de nanofils ultra-dense (échelle =  $200\text{ nm}$ ).

Dans une autre approche G. Yu et al. [94] utilisent une bulle en expansion d'une solution de polymère chargée en nanofils ou en nanotubes, pour organiser ces derniers à la surface de substrats, sur de larges échelles. Plus précisément, cette technique reprend la méthode d'extrusion-soufflage de polymère, utilisée dans l'industrie des films plastiques et consistant à obtenir une bulle de polymère. Les étapes de base de cette approche consistent en (1) la préparation d'une suspension homogène, stable et de concentration contrôlée, de nanofils ou de nanotubes, dans un polymère, (2) l'expansion de la suspension au travers d'un orifice circulaire pour former une bulle sous pression  $P$  et à une vitesse d'expansion contrôlée, la stabilité de l'expansion verticale étant assurée par l'application d'une force externe  $F$ , et (3) le transfert du film en bulle sur des substrats. L'origine de l'alignement des NFs dans ces films n'est pour le moment pas encore comprise. Les auteurs avancent cependant que le passage de la suspension au travers de l'orifice pourrait aligner les nanofils de facteurs de forme élevé dans la direction de la contrainte principale. Le principe de cette méthode est représentée sur la figure 1.30.



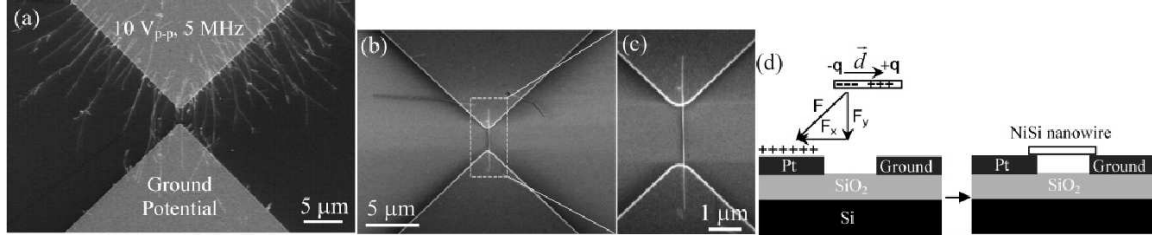
**Fig. 1.29:** (A) Modelages hiérarchiques de réseaux de nanofils croisés par lithographie, dans laquelle les nanofils sont enlevés des régions se situant hors des réseaux définis. (B) Vue en microscopie optique en champ sombre de NFs croisés déposés uniformément sur un substrat de  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  (échelle =  $50\text{ }\mu\text{m}$ ). (C) Image MEB de réseaux de nanofils croisés (échelle =  $10\text{ }\mu\text{m}$ ) ; en insert, vue en microscopie optique d'une large surface couverte de ces réseaux (échelle =  $100\text{ }\mu\text{m}$ ). (D) Image MEB d'un réseau de nanofils ultra-dense (échelle =  $200\text{ nm}$ ). (D'après [93].)

C.S. Lao et al. [95], ainsi que L.F. Dong et al. [96] ont montré la possibilité de placer des nanofils entre des électrodes par diélectrophorèse. La figure 1.31 montre des exemples de placement de nanofils de NiSi par cette technique. En (a), plusieurs NFs de NiSi alignés par diélectrophorèse entre deux électrodes de Pt ; en (b), avec un contrôle de la concentration de la



**Fig. 1.30:** Organisation post-croissance de NFs Si par extrusion soufflée de polymère. (a) (i) Illustration d'une suspension de nanofils dans un polymère, (ii) expansion du film en bulle au-dessus d'un orifice circulaire et (iii) films transférés sur des substrat cristallins, plastiques, surfaces courbes, etc. Dans (ii) de l'azote à pression  $P$  flue à travers un tuyau et étend une bulle formée d'une suspension de NFs dans de l'époxy (en bleu foncé) au-dessus de l'orifice pendant qu'une force verticale stable,  $F$ , est appliquée au moyen d'une bague connectée à un moteur à vitesse contrôlée. Les segments noirs représentent des NFs alignés encastrés dans le film en bulle. (b) et (c) Photographies d'une bulle en expansion dirigée, en début et en fin de procédé. La bague visible en haut de la bulle, monte à une vitesse constante au cours de l'expansion de la bulle. En (c) la bulle (de diamètre 35 cm et de hauteur 50 cm) a recouvert la surface de deux disques de silicium de 150 mm de diamètre. L'échelle de la règle derrière la bulle est de 0 - 23 pouces. (d) L'image optique d'un film transféré sur un disque de 150 mm de Si. En inserts, images en champ sombre montrant les nanofils dans le film. Les flèches pointent vers les endroits où les photographies ont été prises. L'orientation des NFs Si correspond à la direction de l'expansion verticale. La barre d'échelle est de 10 mm, et est la même dans les inserts. (D'après [94].)

suspension, un fil unique de NiSi a été aligné entre deux électrodes ; en (c), il s'agit de l'image agrandie de la zone marquée dans (b). (d) Schéma expliquant que le placement d'un nanofil au-dessus d'une électrode résulte de la couche de charges à la surface de l'électrode.



**Fig. 1.31:** (a) NFs de NiSi alignés par diélectrophorèse entre deux électrodes de Pt. (b) Avec un contrôle approprié de la concentration de la suspension, un fil unique de NiSi a été aligné entre deux électrodes. (c) Image grossie de la zone marquée dans (b). (d) Schéma expliquant que le placement d'un nanofil au-dessus d'une électrode résulte de la couche de charges à la surface de l'électrode. (D'après [96].)

D'autres méthodes de transfert « à sec », tel le frottage le long de tranchées prédéfinies dans de la résine lithographique ont été utilisés [97], et permettent de déposer au fond des tranchées et parallèlement à la direction du frottement des populations de fils.

### 1.3.3 Applications à base de nanofils semiconducteurs

De nombreuses applications à base de nanofils ont déjà été démontrées. Nous en donnons ici quelques exemples.

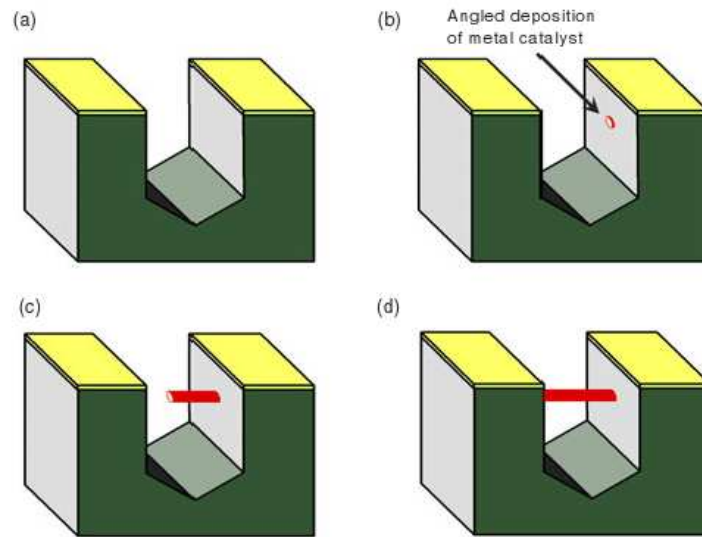
#### 1.3.3.1 Interconnexions

Première application visée, l'interconnexion. L'interconnexion d'électrodes par croissance directes de nanofils entre elles a été montrée par différents groupes tels que M. Saif Islam et al. [98], ainsi que R. He et al. [99]. La figure 1.32 résume la méthode employée par M. Saif Islam et al.. Par évaporation sous angle, du catalyseur est déposé sur l'un des flancs d'une tranchée précédemment gravée dans un substrat. La croissance d'un ou plusieurs NFs permet de connecter les deux flancs de gravure de part et d'autre de la tranchée. Le substrat employé est du silicium (110). Les faces verticale mises à jour par la gravure sont des faces (111). La figure 1.33 donne un exemple des structures réalisées par cette approche. La figure 1.34 montre deux électrodes sur SOI connectées par un unique NF de Si de direction  $\langle 111 \rangle$ . Ce genre de structure a permis la mise en évidence d'une augmentation de l'effet piézorésistif dans les nanofils de Si par rapport au matériau massif [99].

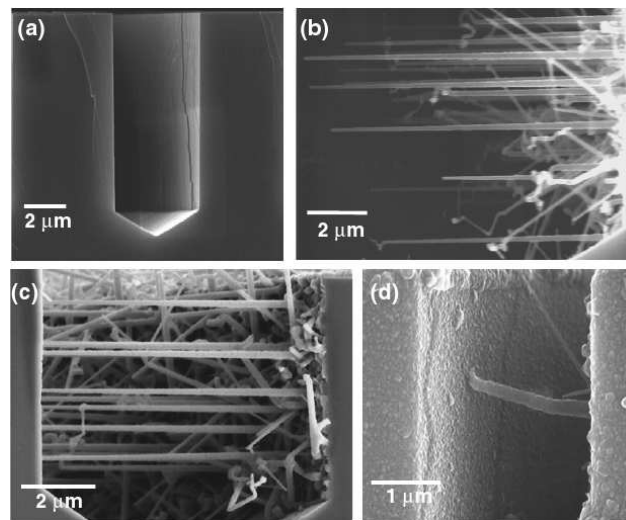
#### 1.3.3.2 Applications électroniques classiques : Transistor à Effet de Champ

La première étape vers une réalisation technique d'un élément logique à base de nanofils est le design et la fabrication d'un transistor. La croissance d'un nanofil vertical offre plusieurs avantages, dont la réalisation d'une grille enrobante. Ng et al. [100] ainsi que Schmidt et al. [101] donnent des procédés génériques pour la fabrication de transistors à effet de champ verticaux à grille enrobante à partir de nanofils épitaxiés (cf. figure 1.35). Dans le cas de Schmidt et al., l'oxyde de grille et la grille métallique en Al sont déposés ; puis du polyimide est déposé et gravé en RIE pour dégager la tête des fils ; ensuite l'aluminium est retiré par gravure chimique humide ; le polyimide est retiré, du SiO<sub>2</sub> est déposé de nouveau, et gravé pour libérer la tête du fil. Une source en aluminium est déposée pour contacter les fils par leur extrémité supérieure.

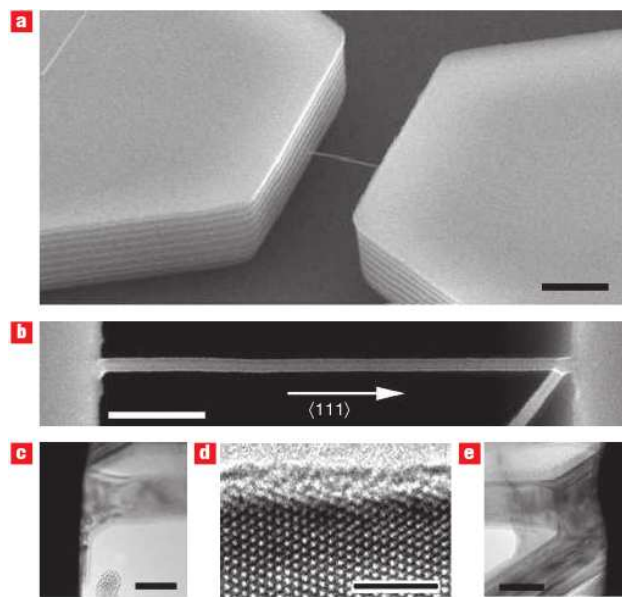




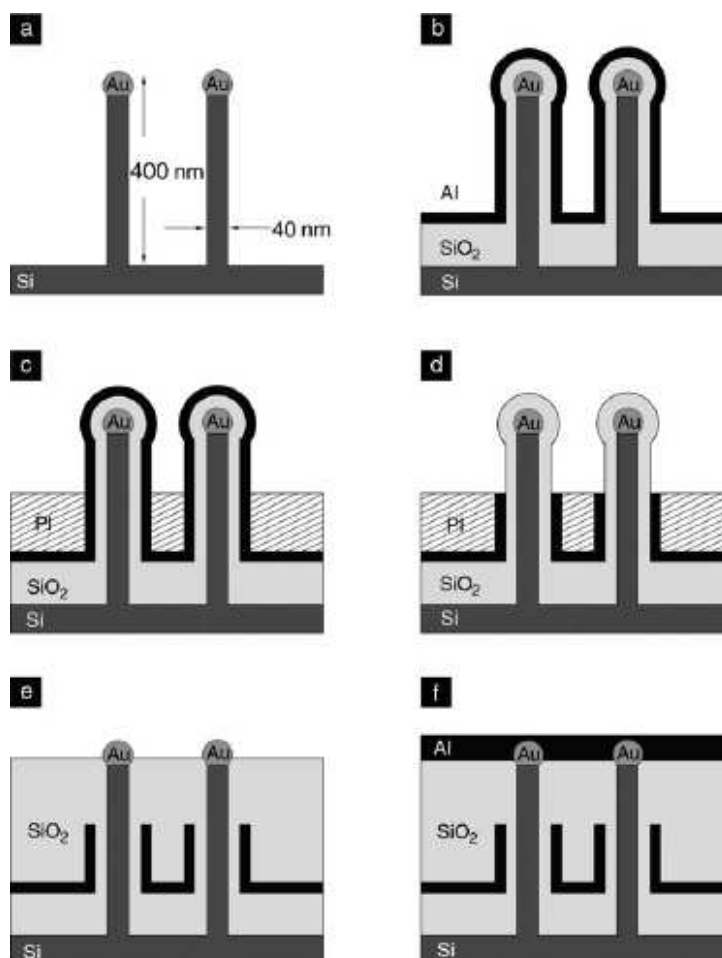
**Fig. 1.32:** Représentation schématique de (a) formation d'une tranchée, (b) dépôt de catalyseur, (c) croissance latérale d'un nanofil, et (d) interconnexion au travers de la tranchée. (D'après [98].)



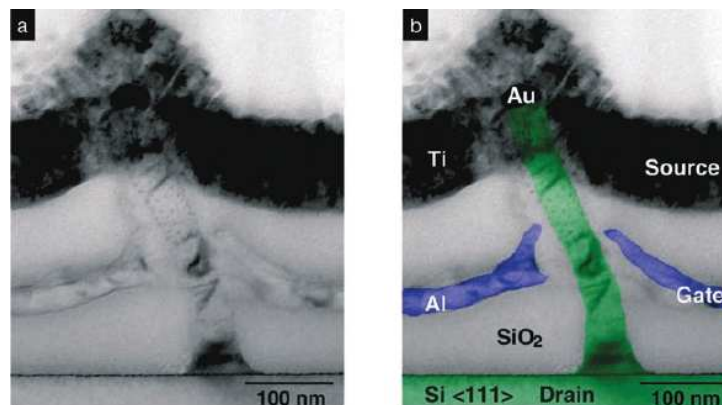
**Fig. 1.33:** Image MEB en section transversale de (a) tranchée de  $4\ \mu\text{m}$  de large, anisotropiquement gravée dans un substrat de Si (100); (b) nanofils épitaxiaux, catalysés par l'or, ayant cru latéralement à partir d'une surface (111) du flanc de gravure, dans une tranchée de  $15\ \mu\text{m}$  de large. (c) Nanofil épitaxial, catalysé par l'or, cru latéralement dans une tranchée de  $8\ \mu\text{m}$  de large, connectant le flanc opposé. (d) Nanofil catalysé par le titane formant une connexion au travers d'une tranchée de  $2.5\ \mu\text{m}$  de large. Dans (b)-(d), les fils ont cru de la droite vers la gauche et ont été obtenus par CVD sous mélange de silane et d' $\text{HCl}$ , avec l'hydrogène comme gaz porteur. (D'après [98].)



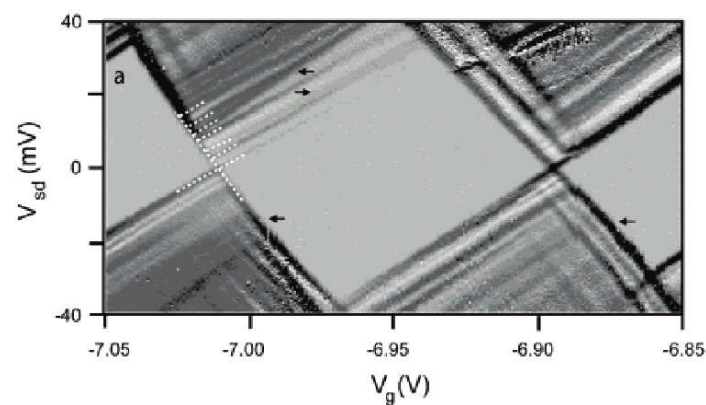
**Fig. 1.34:** NF de Si orienté  $\langle 111 \rangle$  interconnectant deux électrodes sur substrat SOI. (a) Nanofil unique de direction de croissance  $\langle 111 \rangle$  interconnectant une tranchée confinée entre deux faces verticales (111) sur un substrat SOI orienté (110). Les lignes parallèles montrant un contraste alterné sur les flancs des électrodes sont des ondulations causées par la gravure RIE. (b) Morphologie typique d'une interconnexion à nanofil, qui a cru de gauche à droite selon la direction  $\langle 111 \rangle$  et a touché le flanc opposé; le NF a continué de croître vers l'arrière après s'être soudé au flanc de l'électrode. (c,e) Vue TEM en section transverse des deux jointures du fil et des flancs de gravure. (d) Image TEM haute résolution confirmant la direction de croissance  $\langle 111 \rangle$  du nanofil et révélant la présence d'une fine couche d'oxyde à la surface du fil. Les échelles de (a) à (e) sont respectivement de 2  $\mu\text{m}$ , 500 nm, 100 nm, 3 nm et 100 nm. (D'après [99].)



**Fig. 1.35:** Procédé de réalisation d'un transistor vertical à base de nanofil de silicium. (a) Nanofils de Si. (b) Après dépôt des couches SiO<sub>2</sub> et de la grille métallique en Al. (c) Après dépôt de polyimide (PI) et gravure RIE du polyimide. (d) Après gravure chimique humide de l'Al. (e) Après retrait du polyimide, dépôt du SiO<sub>2</sub>, et gravure RIE du SiO<sub>2</sub>. (f) Après dépôt de la source en Al. (D'après [101].)



**Fig. 1.36:** (a) Image TEM de transistor vertical à grille enrobante à base de nanofil de Si. (b) Image TEM coloré (vert : silicium, bleu : aluminium). (D'après [101].)



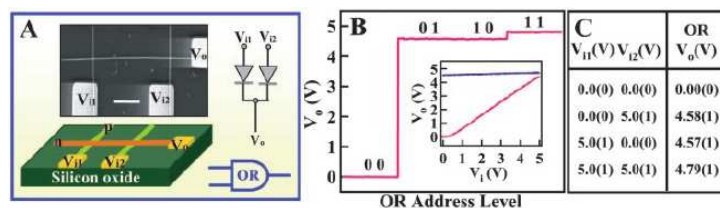
**Fig. 1.37:** Blocage de Coulomb observé à 1,5 K sur un fil de 100 nm de long (distance source-drain), et de 3 nm de diamètre. (D'après [102].)

La figure 1.36 est une image TEM de transistor vertical à grille enrobante à base de nanofil de Si (d'après [101]).

### 1.3.3.3 Vers l'électronique à un électron

Zhong et al. ont réalisé par VLS des nanofils de silicium de 3 nm de diamètre, sur lesquels, des mesures électriques à basse température et pour des longueurs de 50 à 400 nm, ont montré l'existence de blocage de Coulomb [102]. La figure 1.37 (a) montre des diamants de Coulomb observés à 1,5 K sur un fil de 100 nm de long (distance source-drain). Les auteurs attribuent les lignes parallèles aux côtés des diamants au passage des électrons par effet tunnel résonant par les niveaux excités du nanofil quantique.

En 2005, Yang et al. ont également réalisé des transistors à un électron à partir de nanofils de 17 nm de diamètre [103]. Lors de la croissance, un changement du dopage a été utilisé pour former une boîte quantique au sein du nanofil. Une telle structure montre également des caractéristiques de blocage de Coulomb.



**Fig. 1.38:** (A) Schéma de la porte logique OU construite par une jonction formée de deux nanofils dopés p croisant un nanofil dopé n. En insert, image MEB de porte OU assemblée et circuit électronique symbolisé. (B) Tension de sortie en fonction des niveaux d'adresse logiques d'entrées : (0,0) ; (0,1) ; (1,0) ; (1,1), où le 0 logique d'entrée correspond à 0 V, le 1 logique d'entrée correspond à 5 V (de même, pour la suite). En insert, la relation de sortie-entrée ( $V_O - V_I$ ). (C) Table de vérité pour la porte OU. (D'après [105].)

### 1.3.3.4 Électronique numérique : portes logiques, décodeurs.

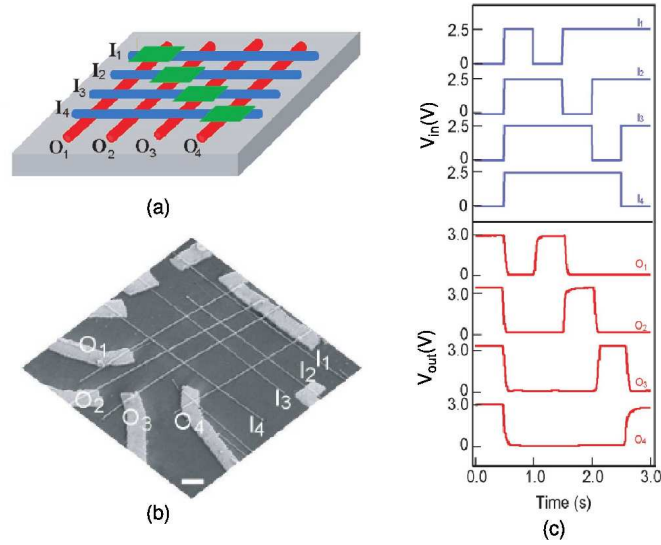
En formant des jonctions entre deux fils ou plus, de types différents, la réalisation de structures plus complexes, telles que des diodes [104], des portes logiques [105] ou encore des décodeurs [106] a pu être démontrée. Par exemple, des transistors à nanofils croisés ont été réalisés par Huang et al. [105] afin de réaliser des portes logiques ET (AND), OU (OR) et Non-OU (NOR). Dans ces structures, un nanofil est utilisé comme canal, alors que celui qui le croise est utilisé comme grille. Le  $\text{SiO}_2$  présent à la surface des nanofils de Si agit comme oxyde de grille. Dans l'exemple des structures réalisées par Huang et al., un nanofil de Si-p est utilisé comme canal et plusieurs nanofils de GaN-n en tant que grilles.

La figure 1.38 donne l'exemple de réalisation d'une porte logique OU réalisée à partir de nanofils croisés, avec en (A) le schéma de la porte logique OU construite par une jonction formée de deux nanofils dopés p croisant un nanofil dopé n. En insert, il s'agit de l'image MEB d'une porte OU assemblée et du circuit électronique symbolisé. En (B) est représentée la tension de sortie en fonction des niveaux d'adresse logiques d'entrées : (0,0) ; (0,1) ; (1,0) ; (1,1), où le 0 logique d'entrée correspond à 0 V, le 1 logique d'entrée correspond à 5 V (de même, pour la suite). En insert, il s'agit de la relation de sortie-entrée ( $V_O - V_I$ ). La table de vérité pour la porte OU est représentée en (C).

Zhong et al. ont réalisé un décodeur 4x4 avec des nanofils de Si/ $\text{SiO}_2$  [106]. Les sorties du décodeur sont les canaux actifs des transistors et les entrées sont les nanofils servant d'électrodes de grille. Pour pouvoir adresser spécifiquement chaque sortie en fonction des entrées, certains croisements des NFs sont modifiés chimiquement, afin de décaler, par passivation des défauts de surface, la tension de seuil de 5 V à 1.5 V. Dès lors, en appliquant sur une entrée une tension de 2.5 V, les croisements où la modification chimique a eu lieu rendront le NF de sortie non passant, alors que pour ceux où il n'y a pas eu de modification, le NF restera passant. On peut alors sélectionner chacune des sorties de façon indépendante, en fonction des croisements où les modifications chimiques sont faites.

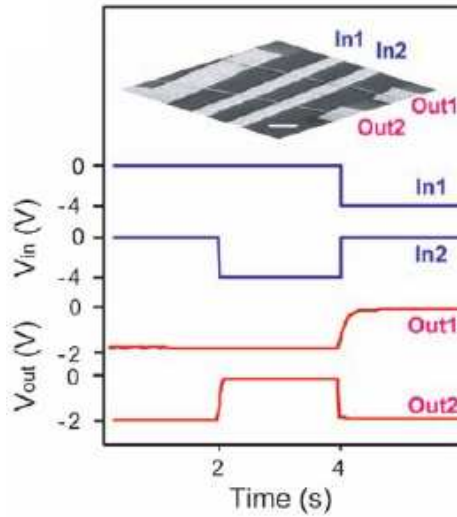
La figure 1.39 montre le schéma d'un décodeur 4x4 avec une modification chimique sur les croisements situés sur la diagonale, une image MEB de la structure réalisée, et les chronogrammes d'entrées/sorties associés.

Cette modification chimique présentant l'inconvénient de ne pas être stable, d'autres systèmes ont été réalisés, utilisant des réseaux 2x2 de nanofils qui présentent une modulation de dopage axiale [103]. Deux grilles métalliques supérieures ont été déposées sur deux NFs, lesquels présentent une modulation de dopage axiale, de type n+/n, réalisée pendant la croissance. Si la grille se trouve sur une section dopée n+, elle n'agira pas sur la conduction de celui-ci, alors que si elle se trouve au-dessus d'une section de type n, elle pourra pincer le canal et rendre le transistor



**Fig. 1.39:** Décodeur à base de nanofils. (a) Réseau 4×4 de FET à base de NFs croisés, avec quatre NFs horizontaux (I1 à I4) en tant qu'entrées et quatre nanofils verticaux (O1 à O4) en tant que sorties. Les quatre points de croisement situés sur la diagonale ont été chimiquement modifiés (rectangles verts) pour différencier leur réponse vis-à-vis des lignes de la porte d'entrée. (b) Vue MEB du décodeur. (c) Chronogramme du décodeur. (D'après [106].)

non passant (voir figure 1.40).



**Fig. 1.40:** Image MEB (échelle : 1  $\mu\text{m}$ ) et chronogramme d'un décodeur 2×2 à base de nanofils présentant une modulation de dopage axiale. (D'après [103].)

### 1.3.3.5 Applications opto-électroniques et photoniques.

De nombreuses applications photoniques à base de nanofils semiconducteurs ont été démontrées, avec, par exemple, des cristaux photoniques [29], des diodes électroluminescentes [104, 27, 107, 108], des diodes laser [109].

## Diodes électroluminescentes

La réalisation d'hétérostructures, notamment radiales, permet d'incorporer au sein d'un même nanofil, en structure coeur-coquille, des matériaux actifs de type N et P afin de réaliser des diodes électroluminescentes (LED). Qin et al. [108] ont ainsi réalisé des LED à nanofils coeur-polycoquilles (CPC) de matériaux III-N dopés ( $\text{GaN-n}/\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}/\text{AlGaIn-p}/\text{GaIn-p}$ ). Un coeur de GaN, dopé N, et une coquille extérieure de GaN, dopé P, servent de couche d'injection d'électrons et de trous. Une coquille en  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  permet d'avoir un puits quantique à gap modulable pour la recombinaison radiative des porteurs injectés, et une couche d'AlGaIn est incorporée pour augmenter le confinement des porteurs et des photons dans la couche active d'InGaIn. La figure 1.41.a. montre la structure du nanofil et le diagramme de bandes correspondant.

Pour injecter simultanément des trous et des électrons dans l'hétérostructure CPC, des contacts métalliques ont été déposés séparément sur la coquille extérieure de GaIn-p et sur le coeur de GaN-n aux extrémités du nanofil (insert, Figure 1.41b). La caractéristique courant-tension (figure 1.41.b) montre une rectification de courant de diode p-n typique, avec une attaque abrupte autour de 3.5 V en polarisation directe.

Les dispositifs à nanofils CPC polarisés en direct montrent une forte électroluminescence (EL). Les images d'EL collectées à partir des LED CPC avec des compositions en indium de 1 à 40% montre des brillances importantes avec un décalage systématique vers le rouge des pics d'émission suivant l'augmentation de la concentration d'indium (figure 1.41.c.). Les spectres normalisés (figure 1.41.d.) collectés à partir de cinq dispositifs à NF CPC représentatifs, dans lesquels seule la composition en indium dans la coquille de InGaIn varie, montrent des pics distincts à 367, 412, 459, 510, et 577 nm.

## Cellules solaires

La possibilité de réaliser des cellules solaires à base de nanofils, simples ou en coeur-coquille, a été démontrée pour différents matériaux semiconducteurs, tels que ZnO [111, 112], ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  et ZnO- $\text{TiO}_2$  [113], Si [114, 110].

Ainsi Tian et al. [110] ont réalisé des cellules solaires à nanofil coaxial de Si p/intrinsèque/n (p-i-n), constitué d'un coeur en Si monocristallin dopé P, et nappée de deux coquilles : la première de Si intrinsèque et la seconde, extérieure, de Si-n polycristallin. Des contacts sont pris séparément sur le coeur dopé p et la coquille dopée n, après des étapes de gravures sélectives. (Voir figure 1.42.a. et b.)

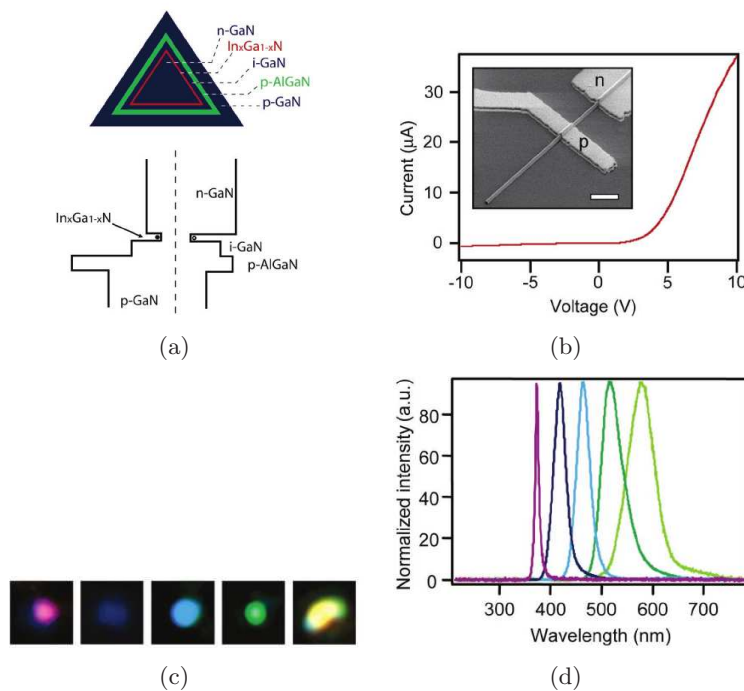
Les propriétés photovoltaïques de diodes à nanofil de Si coaxial unique p-i-n ont été caractérisées pour une puissance incidente de  $100 \text{ mW/cm}^2$  et un spectre solaire correspondant à un soleil sous AM1.5<sup>1</sup>. Les caractéristiques  $I(V)$  montrent une tension en circuit ouvert  $V_{oc}$  de 0.260 V, un courant en court-circuit  $I_{sc}$  de 0.503 nA, et un facteur de remplissage (ou de forme) de 55.0 %. La puissance maximale fournie pour un dispositif à nanofil unique sous 1 soleil est de  $\simeq 72 \text{ pW}$ . (Figure 1.42.c.) De tels dispositifs pourraient servir de nanogénérateur pour des systèmes embarqués.

---

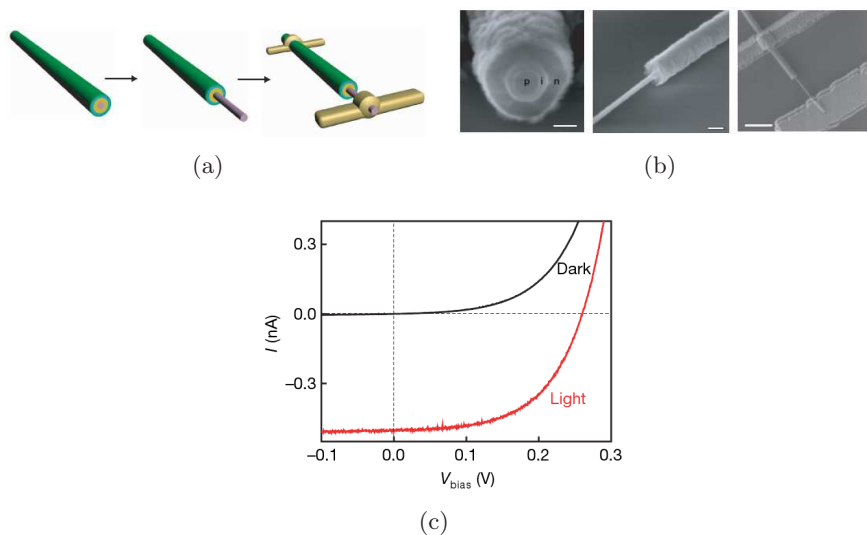
<sup>1</sup>Le spectre solaire après avoir voyagé au travers de l'atmosphère jusqu'au niveau de la mer, avec un soleil en surplomb direct, est référencé en tant que "AM 1" (air mass one). Pour les positions géographiques aux latitudes moyennes (Europe, États-Unis, Japon), un nombre de masse atmosphérique de 1.5 est plus ordinaire. La notation "AM 1.5" désigne donc le spectre solaire au niveau du sol pour un angle de soleil au zénith de  $48^\circ$ . C'est un standard pour la caractérisation des cellules/panneaux solaires.

---





**Fig. 1.41:** Diodes électroluminescentes à base de nanofils. (a) Schéma de la structure radiale et du diagramme de bande associé. (b) I-V avec des contacts sur le cœur de type N et sur la coquille externe de type P. Échelle = 2  $\mu\text{m}$ . (c) Image en microscopie optique collectée au niveau du contact p de LED à NF CPC en polarisation directe, montrant des émissions de couleur violette, bleue, verte-bleue, verte et jaune, respectivement. (d) Spectres d'électroluminescence normalisés pour 5 dispositifs avec 1, 10, 20, 25 et 35% d'Indium (de gauche à droite) dans la coquille de InGaIn. (D'après [108].)



**Fig. 1.42:** (a) Fabrication de la cellule solaire à nanofil de Si coaxial p-i-n. (b) Images MEB correspondant à (a). Échelles = 100 nm (à gauche), 200 nm (au centre), 1.5  $\mu\text{m}$  (à droite). (c) Caractéristique I(V) de la cellule solaire à l'obscurité et sous éclairage global d'1.5 masse atmosphérique. (D'après [110].)

### 1.3.3.6 Capteurs biochimiques

L'idée est d'utiliser une structure similaire à celle d'un transistor à nanofil. La surface du nanofil est fonctionnalisée, c'est-à-dire que des molécules y sont greffées. Ces molécules présentent

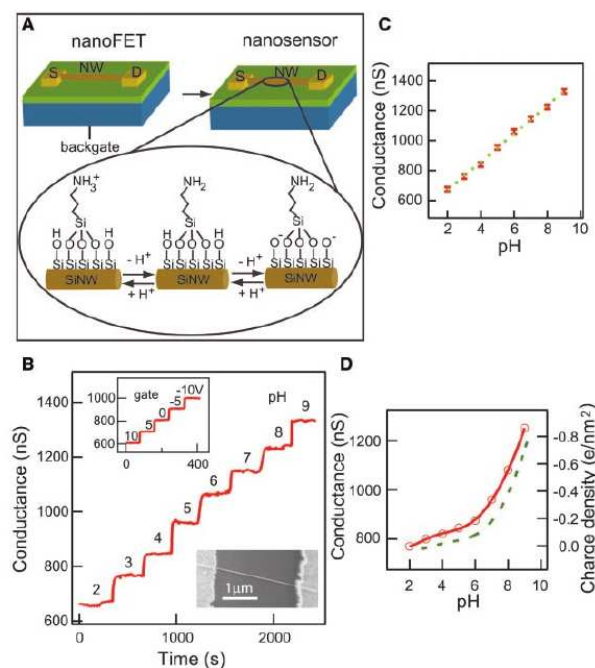


des fonctions chimiques capables d'interagir avec les molécules présentes dans le milieu. L'environnement électrostatique changeant au gré de la présence ou de l'absence de ces molécules, la conduction du canal varie également, si bien qu'une mesure de conductance permet de mettre en évidence la présence ou l'absence de molécules données dans le milieu et de remonter à la concentration de ces dernières.

Y. Cui et al. donne des exemples de détecteurs de pH, de protéines, d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  [115] réalisés avec des nanofils de Si, dopé au bore, oxydé et fonctionnalisé. Pour la détection de pH, la surface de l'oxyde est modifiée par des molécules de 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) pour donner une surface où des protonations et des déprotonations peuvent se produire, afin que le changement dans les charges de surface remplisse le rôle d'une grille chimique pour le NF de Si. La figure 1.43 présente un exemple de détecteur de pH à base de NF de Si dopé au bore, avec en (A) le schéma illustrant la conversion d'un FET à NF en nanodétecteur à NF pour la détection de pH. Le NF est contacté par deux électrodes une source (S) et un drain (D), pour une mesure de conductance. Le grossissement de la surface du NF de Si modifié par l'APTES illustre les changements dans les états de charge de surface avec le pH. En (B), il s'agit de la détection en temps réel de la conductance d'un NF de Si modifié par l'APTES pour des pH compris entre 2 et 9; la valeur du pH est indiquée sur la courbe de conductance. En insert, en haut, le graphique représente la conductance d'un FET au cours du temps en fonction de la tension de grille. L'insert, en bas, montre une image MEB d'un dispositif typique à NF de Si. La figure (C), montre la conductance en fonction du pH; les points rouges sont les points expérimentaux, et la ligne verte en pointillé est l'interpolation linéaire de ces données. En (D), il s'agit de la conductance d'un NF de Si non modifié (rouge) en fonction du pH. Les pointillés verts sont relatifs à la densité de charges surfaciques pour la silice en fonction du pH.

### 1.3.3.7 Dispositifs nano-électromécaniques

Des démonstrateurs de dispositifs nano-électromécaniques (NEMs) à base de NFs ont été mis au point, notamment par le groupe de Peidong Yang à Berkeley [116, 117]. Ainsi par exemple, à partir de structures à NFs Si suspendus (cf. figure 1.34), X.L. Feng et al [116] ont réalisé des résonateurs nanomécaniques à très haute fréquence avec un facteur de qualité pouvant aller jusque  $Q \approx 13000$ , pour des gammes de fonctionnement compris entre 80 et 200 MHz. Ces dispositifs sont efficaces pour des mesures de masse, avec des sensibilités de 10 zeptogrammes ( $10^{-21}$  g).



**Fig. 1.43:** Nanodétecteur de pH à NF. (A) Schéma illustrant la conversion de FET à NF en nanodétecteur à nanofils pour la détection de pH. Le NF est contacté par deux électrodes une source (S) et un drain (D), pour une mesure de conductance. Grossissement de la surface du NF de Si modifié par l'APTES, illustrant les changements dans les états de charge de surface avec le pH. (B) Détection en temps réel de la conductance d'un NF de Si modifié par l'APTES pour des pHs compris entre 2 et 9 ; la valeur du pH est indiqué sur la courbe de conductance. En insert, en haut, graphique représentant la conductance d'un FET au cours du temps en fonction de la tension de grille. En insert, en bas, image MEB d'un dispositif typique à NF de Si. (C) Graphe donnant la conductance en fonction du pH ; les points rouges sont les points expérimentaux, et la ligne verte en pointillé est l'interpolation linéaire de ces données. (D) Conductance d'un NF de Si non modifié (rouge) en fonction du pH. Les pointillés verts sont relatifs à la densité de charges surfaciques pour la silice en fonction du pH. (D'après [115].)

## Conclusion

Nous avons vu que, parmi les objets quasi-unidimensionnels, une vaste famille s'en détachait, constituée des nanofils semiconducteurs.

Leur élaboration obéit à deux approches distinctes. La première, dite *top-down*, utilisant les techniques classiques de lithographie-gravure, vise à définir ces structures 1D dans les matériaux massifs. L'autre, la voie *bottom-up*, d'une philosophie différente, consiste à utiliser les propriétés d'auto-assemblage et d'auto-organisation de la matière pour faire croître à l'endroit visé, dans le meilleur des cas, la structure voulue. Dans cette approche, des méthodes de dépôt classique sont utilisées, l'obtention des nanofils faisant alors intervenir de nombreux mécanismes, nécessitant ou non, la présence de catalyseurs métalliques. En outre, cette voie d'élaboration permet la réalisation de structures complexes comme des nanostructures branchées ou des hétérostructures radiales ou axiales.

Nous nous sommes ensuite interrogé sur les problèmes posés par l'intégration des NFSCs, ce qui nous a conduit à aborder les techniques d'organisation pré- et post-croissance des NFSCs, pour enfin terminer sur des exemples d'applications utilisant les NFSCs, allant de électronique traditionnelle à l'électronique numérique en passant par l'électronique à un électron, l'opto-électronique et la photonique, les capteurs biochimiques, et les dispositifs nano-électromécaniques.

Le premier point à maîtriser dans l'approche bottom-up est la croissance. Les prochains chapitres seront ainsi consacrés à l'étude de la croissance des nanofils de silicium par CVD assisté par catalyseurs métalliques. Dans le chapitre suivant nous nous attacherons plus particulièrement au système Au-Si qui offre un cas d'école pour l'étude de la croissance VLS.

---

## Chapitre 2

# Croissance de nanofils de Si par dépôt chimique en phase vapeur assistée par l'Or.

### Sommaire

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>55</b>
<b>2.1 Description du bâti et calibration . . . . .</b>	<b>56</b>
<b>2.2 Conditions expérimentales . . . . .</b>	<b>57</b>
<b>2.3 Morphologie des nanofils . . . . .</b>	<b>58</b>
2.3.1 Quel mécanisme de croissance ? . . . . .	58
2.3.2 Structures cristallines et directions de croissance . . . . .	60
2.3.3 Pieds de fils et Contact goutte-fil . . . . .	63
2.3.4 Facettes . . . . .	66
2.3.5 Présence d'or sur les flancs . . . . .	69
2.3.6 Répartition en familles . . . . .	79
<b>2.4 Cinétique de croissance . . . . .</b>	<b>86</b>
2.4.1 Problématique. Que mesure-t-on ? . . . . .	86
2.4.2 Dépendance de la vitesse de croissance avec la taille de la goutte . . . . .	87
2.4.3 Longueur moyenne au cours du temps . . . . .	94
2.4.4 Cinétique en fonction de la température . . . . .	94
<b>2.5 Croissance sous <math>\text{SiH}_4</math> et <math>\text{HCl}</math> . . . . .</b>	<b>99</b>
2.5.1 Modification de la morphologie . . . . .	99
2.5.2 Cinétique de croissance . . . . .	100
2.5.3 Conclusions . . . . .	105
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>106</b>

---

### Introduction

Nous réalisons des nanofils de Si dans le but de mener sur eux des études de transport, avec pour finalité ultime la réalisation de dispositifs microélectroniques, dont notamment des composants élémentaires tels les transistors à effets de champ.

Pour la croissance des NFs Si par CVD, différents types de catalyseurs sont utilisables. L'or est souvent utilisé parce qu'il permet d'obtenir des NFs Si par VLS à des températures

---

relativement basses ( $T > 363^\circ\text{C}$ ) [39]. Le système Au/Si est, en outre, par sa simplicité (le diagramme des phases binaires ne présentant qu'un seul eutectique), le cas d'école de la croissance VLS. C'est pourquoi, dans cette partie, notre étude de la croissance des NFs Si sera consacrée au catalyseur Or.

Étant donné que la morphologie des fils conditionne leur intégration, nous regarderons d'abord quelle peut être l'influence sur elle des paramètres de croissance, en terme de contrôle de la taille des nanofils, de leur direction de croissance, de leur forme générale et de leur morphologie surfacique. Mais s'intéresser à la taille des fils amène nécessairement à se poser la question de leur cinétique. C'est pourquoi dans un second temps, nous nous intéresserons à cette dernière, et notamment au rôle joué par la taille du catalyseur, par la température et les pressions partielles des gaz réactifs sur la cinétique de croissance des NFs Si obtenus par CVD en présence d'or.

## 2.1 Description du bâti et calibration

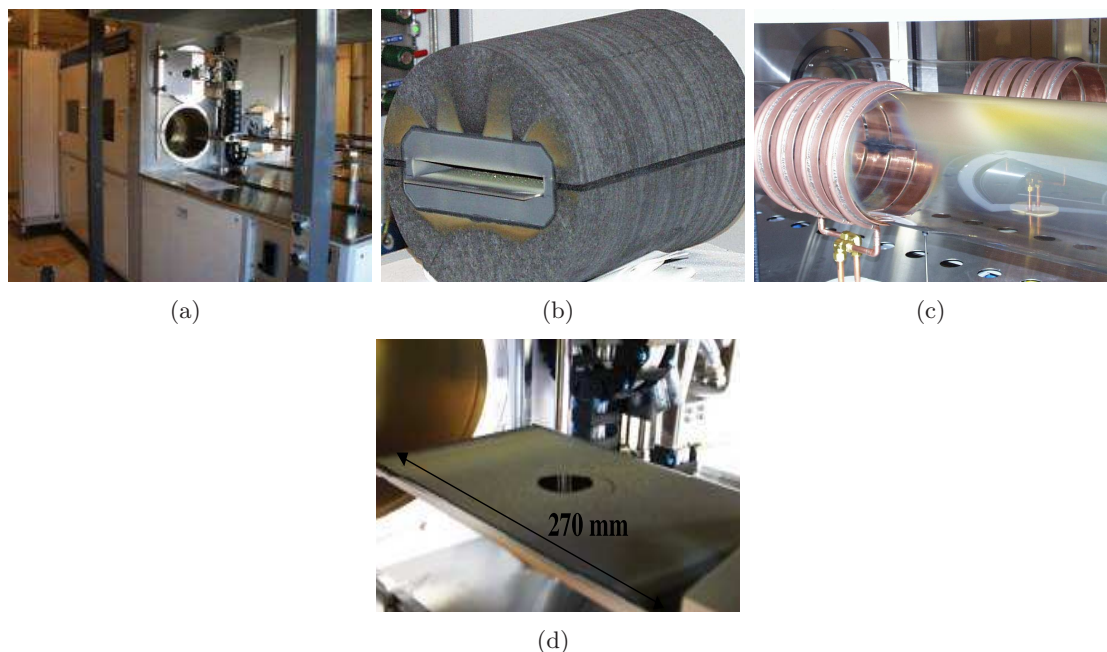
Les croissances ont été réalisées dans un réacteur CVD, horizontal, à murs chauds, commercialisé par la société Epigress. Il s'agit d'un bâti contenant deux tubes de quartz de 240 mm de diamètre (figure 2.1.a). Nous ne nous intéresserons qu'à un tube.

Le suscepteur est en graphite et recouvert de SiC. Il mesure 270 mm de longueur ; un feutre isolant (RGI - Rigid Graphite Insulator) entoure tout le suscepteur (figure 2.1.b).

L'ensemble est placé au centre du tube de quartz et est chauffé par induction. La bobine de cuivre qui entoure le tube de quartz, est composée de quatre spires (figure 2.1.d).

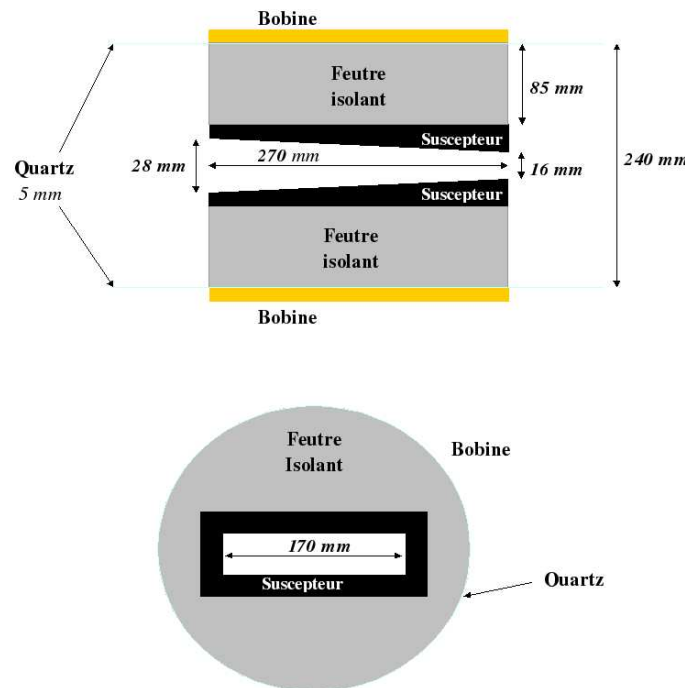
Le plateau porte-substrat est glissé à l'intérieur du tube, au sein du suscepteur.

La figure 2.1 schématise la zone centrale du réacteur et en précise les dimensions.



**Fig. 2.1:** Réacteur CVD horizontal à murs chauds. (a) Vue générale du réacteur. (b) Suscepteur graphite entouré de son feutre isolant. (c) Tube de quartz et bobines de cuivre. (d) Plateau porte-substrat.

La température est mesurée grâce un thermocouple dont l'extrémité est située au centre du suscepteur, de sorte à ce qu'une fois introduits dans le réacteur, les échantillons soient à la



**Fig. 2.2:** Schéma représentant le centre du tube. En haut : vue de côté. En bas : vue de face.

verticale du thermocouple.

La mesure de la température a été calibrée en faisant fondre un eutectique Or-Germanium et un morceau de Ge pur. Le tableau 2.1 résume les valeurs théoriques et expérimentales des points de fusion de Au/Ge et du Ge. Par la suite, les températures indiquées seront les températures expérimentales, i.e. telles que lues sur le thermocouple.

Matériaux	Température de fusion théorique ( ° C)	Température de fusion expérimentale( ° C)
Au/Ge	356	368
Ge	938	962

**Tab. 2.1:** Comparaison entre températures de fusion attendues et mesurées.

Le bâti peut balayer des températures allant de l'ambiante à 1200 ° C.

Les débits des différents gaz sont assurés par des débitmètres pré-calibrés. Le débitmètre de la ligne de H<sub>2</sub> est de 50 l/min, celui de la ligne d'HCl de 100 ml/min. En ce qui concerne la ligne de silane, deux débitmètres ont été utilisés : un de 50 ml/min et un de 200 ml/min, lorsque les expérimentations le nécessitaient.

## 2.2 Conditions expérimentales

Nous faisons croître les NFs Si sur des substrats de Si de différentes orientations par LPCVD. L'or est utilisé comme catalyseur et le monosilane (SiH<sub>4</sub>) en tant que précurseur gazeux, le dihydrogène (H<sub>2</sub>) comme gaz vecteur.

Les substrats utilisés sont orientés (001) et (111), afin de voir s'il y a une influence du substrat sur la croissance de NFs Si, notamment sur les directions de croissance. En outre, on

sait d'après [38] que les fils de Si croissent dans la direction  $\langle 111 \rangle$ <sup>1</sup>. Ainsi l'utilisation d'un substrat (111) permet d'obtenir des fils perpendiculaires à la surface, et donc utilisables pour l'intégration tridimensionnelle.

Les substrats de Si (111) ou (100) sont d'abord désoxydés, soit dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) pour le Si (100), soit dans un mélange de acide fluorhydrique - fluorure d'ammoniaque (HF+NH<sub>4</sub>F) pour le Si (111), avant d'être rincés à l'eau dé-ionisée puis séchés sous un flux d'azote. Les surfaces de Si sont ainsi passivées par la formation de liaisons Si-H [118]. Une couche d'or de 2 nm est déposée par évaporation par effet joule, dans un vide de 10<sup>-6</sup> mbar, sur les surfaces ainsi préparées. L'épaisseur déposée est contrôlée à l'aide d'une balance à cristal de quartz.

Avant croissance, les échantillons sont recuits à 850 °C pendant 10 minutes sous un flux de H<sub>2</sub> dont le débit,  $D_{H_2}^V$ , est de 3,7 l/min. Le but de ce recuit est de faire démouiller la couche d'or et de former les îlots métalliques. Également, durant cette étape, il y a vraisemblablement formation de l'alliage liquide Au/Si<sup>2</sup>. Ensuite la température est ramenée à la température de croissance ( $T_C$ ). Quand  $T_C$  est atteinte, le SiH<sub>4</sub>, avec un débit  $D_{SiH_4}^V$ , est dilué dans le H<sub>2</sub> injecté dans la chambre. La pression totale,  $P$ , est maintenue à 20 mbar (2 kPa).

Le flux de silane et le four sont coupés à la fin du temps de dépôt, noté  $\tau_d$ . Après refroidissement jusqu'à température ambiante, les NFs Si sont retirés du bâti, pour être observés par microscopie électronique.

## 2.3 Morphologie des nanofils

Parce que les formes des fils, leurs directions de croissance, leur qualité cristalline conditionnent les propriétés des fils et les possibilités de les intégrer, nous commencerons par étudier la morphologie des NFs Si obtenus avec l'or en tant que catalyseur. Après nous être posé la question de savoir quel est le mécanisme qui gouverne la croissance des fils dans le cas du système Au/Si, nous nous attarderons à décrire leur structure cristalline et leurs directions de croissance, leur forme générale, la morphologie surfacique des fils (à travers leur géométrie et l'étude de présence d'or sur les flancs et les paramètres qui influent cette dernière). Une étude des paramètres influençant l'aspect des fils viendra conclure le chapitre.

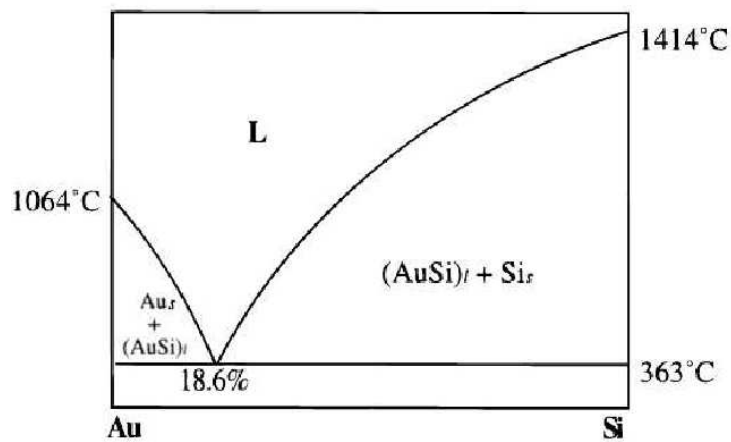
### 2.3.1 Quel mécanisme de croissance ?

La figure 2.3 représente le diagramme des phases binaire du système Au/Si pour le matériau massif [119]. Il présente un eutectique au point ( $T = 363$  °C ;  $x_{Si} = 0,18$ ). ( $x_{Si}$  désigne la fraction molaire de silicium dans l'alliage.)

Les croissances dont il est question ici sont précédées d'un recuit à 850 °C et menées à des températures supérieures à 450 °C, donc supérieures à la température de l'eutectique. Les fils obtenus présentent une particule métallique à leur extrémité supérieure. Celle-ci a toujours une forme de calotte sphérique (cf. figure 2.4), et peut présenter des zones de démixion entre l'or et le silicium, apparues au cours du refroidissement, par exclusion réciproque de l'or et du silicium non miscible à l'état solide (voir figure 2.4.(a)). Cette forme sphérique et les microdomaines de démixion suggèrent que les catalyseurs sont liquides en cours de croissance, et

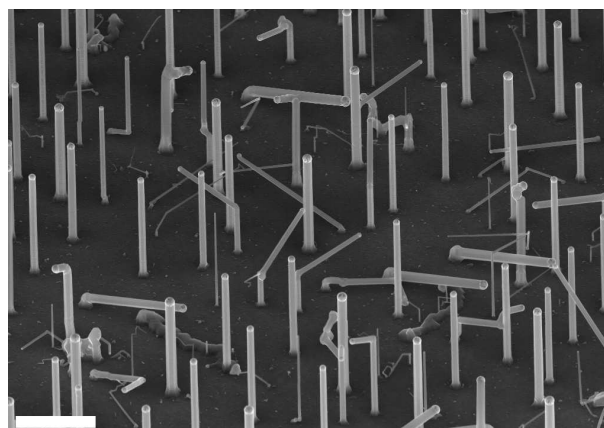
<sup>1</sup>On verra au §. 2.3.2.2 que la question de la direction de croissance est plus compliquée et est fonction du diamètre du fil

<sup>2</sup>Nous n'avons pas mené d'étude spécifique sur le démouillage du film d'or sur substrat Si. Notre but est d'avoir des catalyseurs actifs présentant une large gamme de diamètres, allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, chose que nous obtenons avec l'épaisseur d'or et les conditions de recuit choisies.

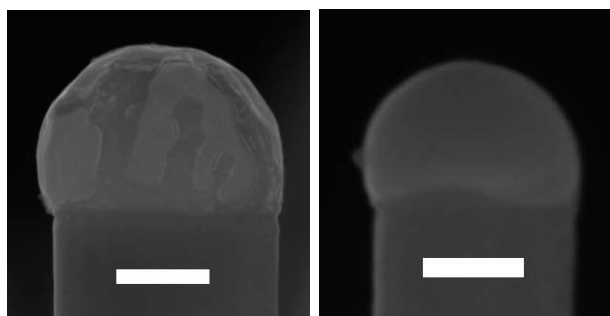


**Fig. 2.3:** Diagramme de phases binaire pour le système Au/Si massif.

que par conséquent, les fils croissent selon le mécanisme de croissance VLS.



(a)



(b)

(c)

**Fig. 2.4:** (a) Champ de nanofils de silicium obtenus sur Si(111) (Échelle = 4  $\mu m$ ). (b) Détail sur la tête d'un fil de 480 nm de diamètre, montrant la forme sphérique du catalyseur et des zones de démixion (en clair, l'or ; en sombre, le silicium). (Échelle = 200 nm.) (c) Détail sur la tête d'un fil de 100 nm de diamètre, montrant la forme sphérique du catalyseur. Aucune zone de démixion n'est visible. (Échelle = 50 nm.)



### 2.3.2 Structures cristallines et directions de croissance

La qualité cristalline des semi-conducteurs en déterminent les propriétés physiques. On sait également que les propriétés physiques d'un matériau ne sont pas forcément isotropes. Par exemple, dans le silicium, les masses effectives et les mobilités ne sont pas les mêmes dans toutes les directions [120]. Intéressons-nous donc à l'aspect cristallin des fils et aux directions de croissances empruntées par les NFs de Si.

#### 2.3.2.1 Structures cristallines

Généralement les nanofils obtenus sont monocristallins et ne présentent que quelques défauts. Les fils les plus larges ( $d > 30$  nm) croissent dans les directions  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , et peuvent contenir parfois des macles à la base (fig. 2.5), ou au niveau de coudes (fig. 2.9). Sur la figure 2.5.a une image en MET montre un nanofil présentant une série de macles horizontales à la base. La figure 2.5.b en montre un grossissement en haute résolution.

La figure 2.6 représente une vue en MEB en surplomb de nanofils, de diamètre supérieur à 50 nm, ayant cru sur Si (111). Normalement trois directions ascendantes  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  devraient être visibles. Le fait que 6 directions soient visibles peut s'expliquer par la présence d'une macle à la base du nanofil, qui retourne les directions équivalentes  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  (famille I, en noir sur la figure 2.6), en un autre groupe de directions équivalentes  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  (famille II, en gris sur la figure 2.6).

Sur la figure 2.7.a une image conventionnelle à deux faisceaux révèle une faute d'empilement sur un plan incliné  $\{1\ 1\ 1\}$ .

Des fils de plus petits diamètres ( $r < 20$  nm) contiennent parfois un défaut vertical. Ainsi la figure 2.7 montre une macle verticale dans un fil orienté dans la direction  $[1\ 1\ 2]$ , et une autre dans un fil orienté  $[1\ 1\ 0]$ .

#### 2.3.2.2 Directions de croissance

La figure 2.8 montre des fils crus sur un substrat de Si(001), vus de dessus. On distingue nettement les directions de croissance  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  prises par les plus gros fils. Des fils de plus petits diamètres semblent prendre d'autres directions qui, dans le plan d'observation, sont à  $45^\circ$  des directions  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ . Par MET, il a été montré que les nanofils de diamètre inférieur à 30 nm, prennent des directions autres que  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  : des directions  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  et  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , et ce indépendamment de l'orientation du substrat.

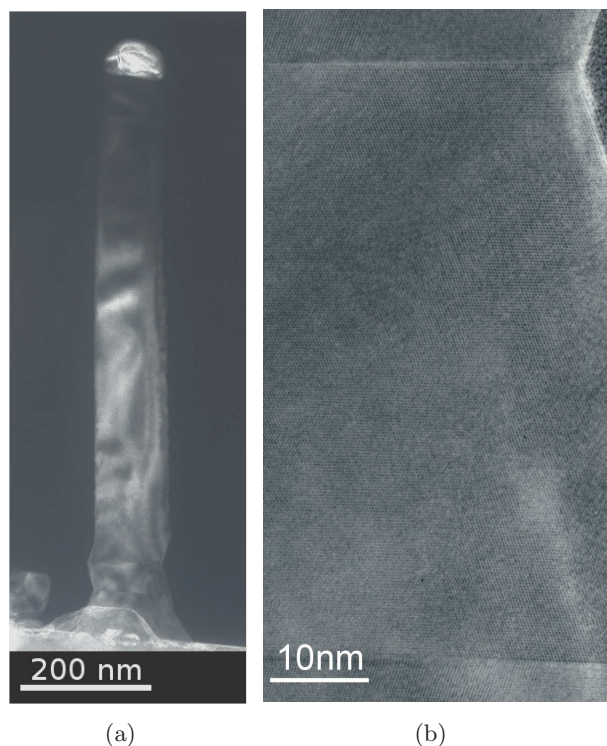
Dans la littérature, la corrélation entre la direction de croissance et le diamètre des NFs Si a été relevée par Y. Wue et al. [122], ainsi que V. Schmidt et al. [123].

Y. Wu et al., observent que :

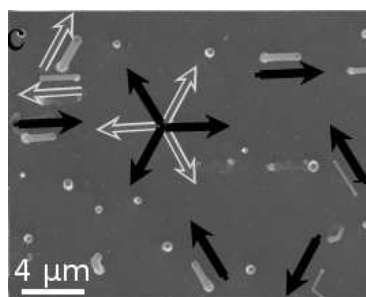
- pour des diamètres compris entre 3 et 10 nm, 95% des fils croissent dans la direction  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ , 5% dans la direction  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  ;
- pour des diamètres compris entre 10 et 20 nm, 61 % des fils ont cru dans la direction  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ , 25 % dans la direction  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  et 14 % dans la direction  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  ;
- pour des diamètres compris entre 20 et 30 nm, 65% des fils ont cru dans la direction  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ , 31 % dans la direction  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  et 4 % dans la direction  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ .

Schmidt et al. expose des résultats similaires :

- pour  $d < 20$  nm, les nanofils croissent préférentiellement dans la direction  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  ;
- pour  $d > 20$  nm, les nanofils croissent préférentiellement dans la direction  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  ;
- pour  $d \in [15 - 35]$  nm : il s'agit d'une zone de transition avec la présence non négligeable des directions  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  (avec par exemple, à  $d = 25$  nm, 24 % de fils de direction  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$ ).



**Fig. 2.5:** (a) Nanofils présentant une série de macles à la base. (b) Grossissement en haute résolution des macles présentes à la base du fil. (Observations de Céline Ternon, CNRS/LTM.)

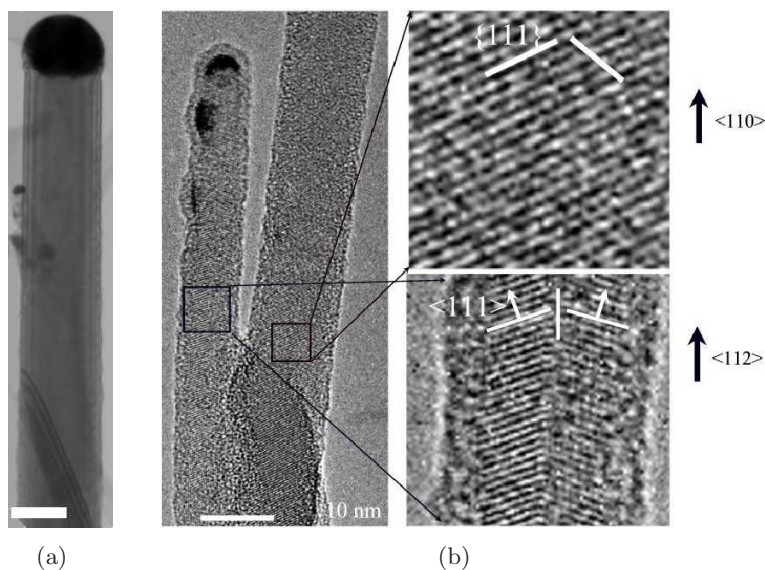


**Fig. 2.6:** Champ de NFs Si crus sur substrat Si(111) où deux familles de direction  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  sont visibles et représentées par des flèches.

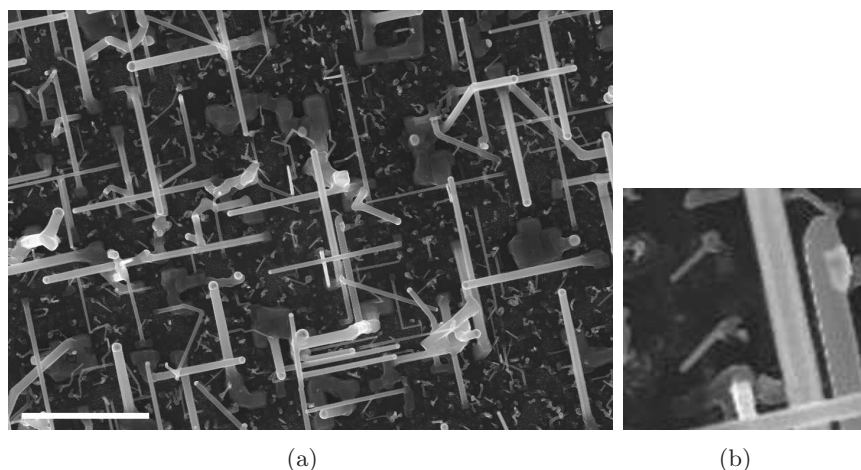
$1\rangle$ , 26 % de  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  et 50 % de  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$ ).

Des croissances dans les directions  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  [124, 125],  $\langle 1\ 1\ 2 \rangle$  [40, 126] et rarement dans les directions  $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$  [89, 127] sont reportées dans la littérature.

Schmidt et al. [123] propose un modèle basé sur des considérations thermodynamiques pour expliquer le basculement des directions  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  vers  $\langle 1\ 1\ 1 \rangle$  qui s'opère autour de 20 nm. Ce modèle considère que l'énergie libre du fil dépend d'un terme exprimant l'énergie de l'interface liquide-solide, et d'un terme, dit de tension de cambrure (*edge tension*). Cette dernière est définie comme le produit de la tension de surface du silicium et de l'épaisseur de l'interface du côté du fil. Ainsi, dans le cas des diamètres les plus grands, l'énergie des fils est minimisée quand la direction de croissance correspond à l'interface ayant l'énergie la plus faible, alors que pour les petits diamètres, l'énergie libre du fil est la plus faible quand la direction de croissance est telle que l'énergie de surface du NF Si est la plus faible. Pour le dire plus simplement, quand les fils sont gros c'est l'énergie de l'interface qui gouverne, quand les fils sont fins, c'est l'énergie de surface qui gouverne.



**Fig. 2.7:** (a) Image MET conventionnelle à deux faisceaux d'un NF Si révélant la présence d'une faute d'empilement sur un plan incliné  $\{111\}$ . Échelle = 100 nm. (b) Image MET haute résolution de NFs Si révélant la présence de macles verticales. (Observations de Martien den Hertog, CEA/Inac [121].)

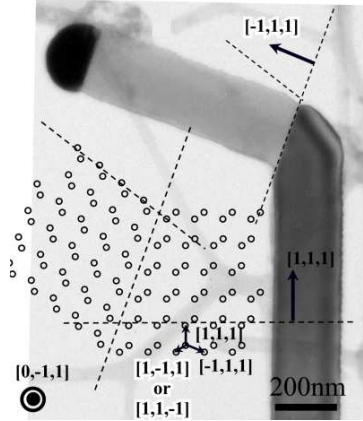


**Fig. 2.8:** (a) Vue MEB en surplomb de NFs Si ayant cru sur substrat Si(100) (échelle = 4  $\mu\text{m}$ , avec (b) zoom sur des fils de faible diamètre. Les gros nanofils ( $d > 50 \text{ nm}$ ) croissent dans les directions  $\langle 111 \rangle$ . Les nanofils les plus fins croissent dans d'autres directions.

### 2.3.2.3 Formation des coudes

La figure 2.9 montre une vue en MET d'un nanofil coudé, dont le coude est dû à la présence d'une macle  $\Sigma = 3$  sur un plan  $\langle 111 \rangle$ . Après le coude, la croissance continue sur un différent plan  $\langle 111 \rangle$ . Une reconstruction du réseau montrée sur la figure 2.9. montre que le coude est causée par une macle. Les 3 directions équivalentes  $\langle 111 \rangle$  sont indiquées par des flèches.

Néanmoins selon R.S. Wagner et al. [128], pour qui la présence de défauts au niveau des coudes était rarement observables, la présence d'un défaut cristallin n'est pas nécessaire au changement de direction de croissance à l'origine de l'apparition d'un coude. Pour eux, c'est la configuration de l'angle de contact de la goutte d'alliage qui détermine la direction de croissance



**Fig. 2.9:** Image MET deux faisceaux conventionnelle d'un nanofil coudé. (Observation Jean-Luc Rouvière, CEA/Inac.)

des cristaux obtenus par la technique VLS : un gradient latéral de température cause un changement de la morphologie de l'interface liquide-solide menant à un changement de la direction de croissance. Durant une croissance isotherme, un cristal croît perpendiculairement au plan (111). L'introduction d'un gradient latéral augmente la vitesse de croissance perpendiculairement au plan  $(\bar{1} \ 1 \ 1)$  du fait que c'est une région plus froide (la solidification du silicium est accélérée). La nouvelle interface croît aux dépens de l'ancienne, jusqu'à ce que cette dernière disparaisse complètement. La croissance VLS ultérieure se poursuit dans la direction  $[\bar{1} \ 1 \ 1]$ .

En ce qui nous concerne, sur une dizaine de fils coudés observés, un seul n'a pas montré la présence de défaut au niveau du coude [129].

### 2.3.3 Pieds de fils et Contact goutte-fil

La forme des fils conditionne en partie leur intégration. Ici, nous nous intéressons plus particulièrement à la forme de la base des nanofils.

La figure 2.10 montre un pied de fil : on voit très nettement que le diamètre du nanofil varie fortement à la base. Cet effet semble indépendant de la température de croissance et de la durée du dépôt, comme l'atteste la figure 2.11, où sont représentés plusieurs pieds de fils obtenus pour différentes conditions de température et de durée de dépôt. En outre, la figure 2.12, qui représente le diamètre à la base des nanofils en fonction de leur diamètre<sup>3</sup>, montrent qu'il existe une relation de proportionnalité entre le diamètre de base du fil et le diamètre du fil :  $d_{base} = 1,8 \times d_{fil}$  (soit  $d_{fil} = 0,55 \times d_{base}$ ), pour  $50 \text{ nm} \leq d_{fil} \leq 1,1 \mu\text{m}$  avec  $d_{base}$  le diamètre de base du fil, et  $d_{fil}$  celui du fil.

En résumé, la base des NFs a un diamètre plus important que le diamètre pris loin de la base. Cet effet est observé quelles que soient la température de croissance et la durée du dépôt. Dans nos conditions, le rayon de base et le rayon du fil sont proportionnels.

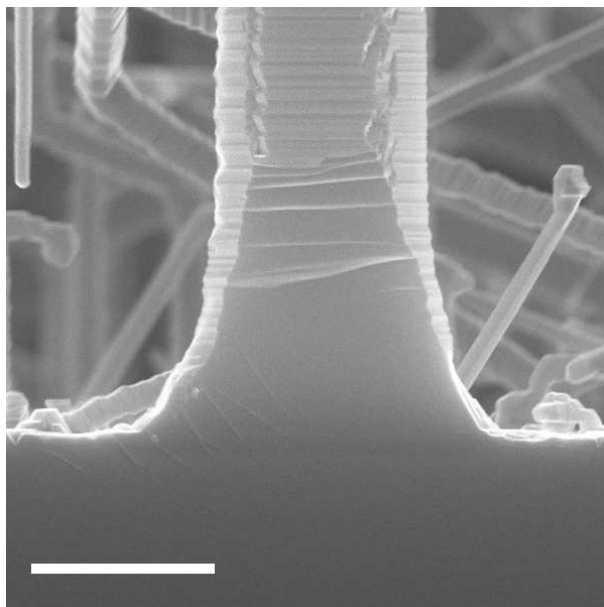
L'existence de cette base élargie ne peut donc être imputée à une surcroissance latérale du fil. En effet, comme Schmidt et al. l'expliquent [130] une surcroissance nécessite un apport de silicium, que ce dernier s'effectue par mécanisme vapeur-solide, ou par diffusion de surface. Ces deux mécanismes sont très fortement dépendants de la température, si bien qu'une différence

<sup>3</sup>Par diamètre des nanofils, il faut entendre le diamètre pris loin de la base du fil, là où il peut être considéré comme constant, ou du moins variant peu devant la variation qu'il a à la base.

notable devrait exister entre les fils obtenus à basse température et les fils obtenus à haute température. En outre, cet élargissement de la base est calibrée sur le diamètre du fil.

Or, si l'élargissement était dû à une surcroissance, cet élargissement de la base, devrait être indépendant du diamètre des fils. La comparaison des pieds de fils pour différentes durées (à la même température) renforcent ces observations.

Néanmoins, et spécialement à température élevée (typiquement à  $T_C \geq 600$  °C), la diffusion et le dépôt vapeur-solide peuvent influencer la forme du pied du fil. Ainsi, les nanofils obtenus à plus haute température présentent un pied davantage facetté (cf. figure 2.11).



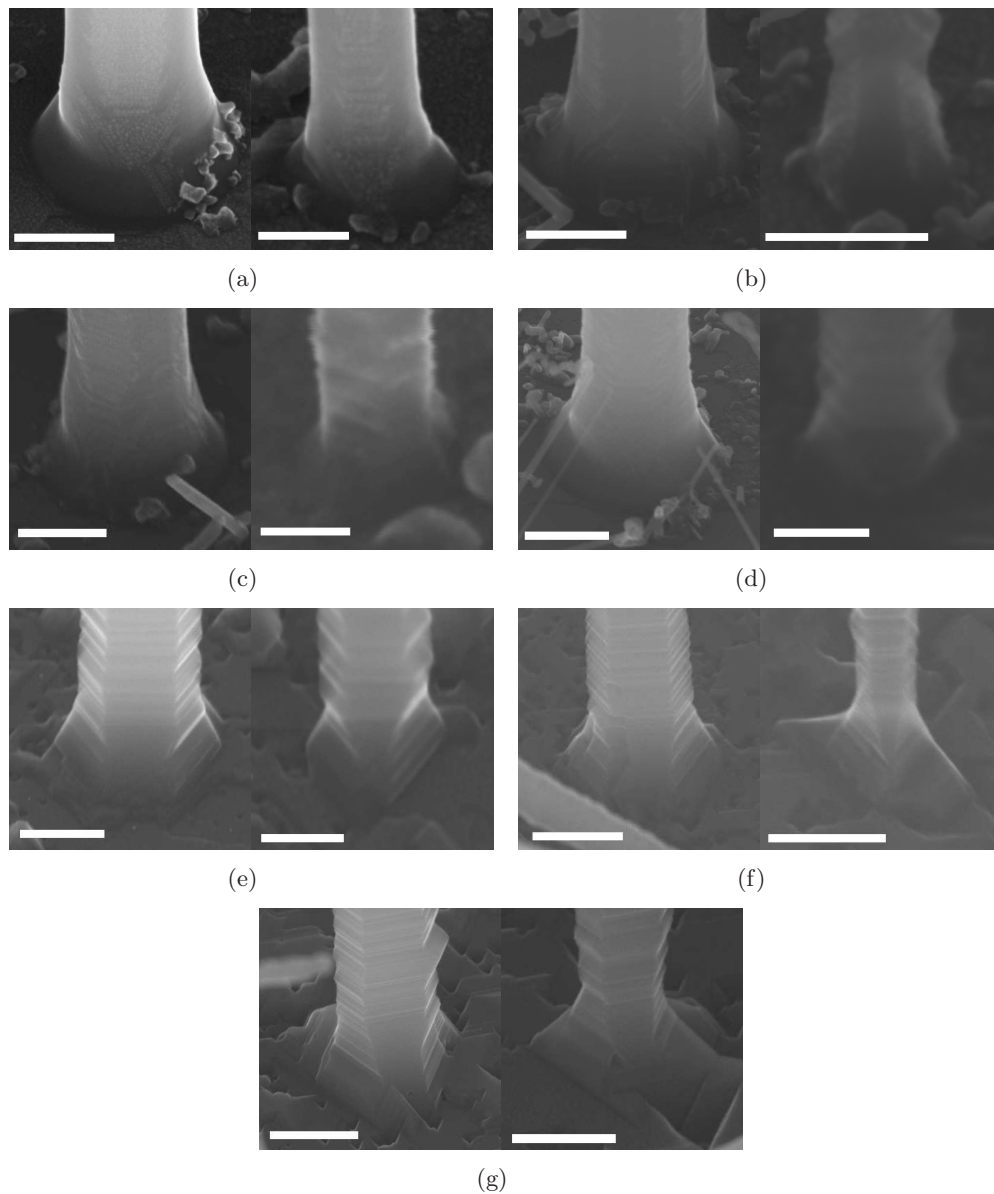
**Fig. 2.10:** Vue MEB d'un pied de fil clivé le long de sa longueur, qui montre un élargissement du diamètre à la base du fil. Échelle = 200 nm.

Si l'existence d'une base élargie ne peut être attribuée à une surcroissance, son origine est donc à chercher dans la croissance du nanofil elle-même et peut sans doute s'expliquer par un changement de l'angle de contact entre la goutte et son support (le substrat d'abord, et le nanofil ensuite.)

La figure 2.13 montre des îlots d'or sur Si(111) après recuit et refroidissement. Même si, après refroidissement et solidification des gouttelettes, les angles ne sont pas identiques à ce qu'ils étaient lorsque les gouttelettes étaient liquides, les observations suggèrent une augmentation de l'angle formé, d'une part, entre la goutte et le substrat Si(111), et d'autre part entre la goutte et le nanofil.

Schmidt et al. [130] et Li et al. [131] présentent des modèles thermodynamiques de la croissance rendant compte de cette forte variation de diamètre à la base des fils. Schmidt et al. établissent un modèle quasi-statique de la croissance des fils, basé sur l'équation d'Young-Dupré modifiée par la contribution de la tension de ligne à la triple interface liquide-solide-vapeur, et rendant compte de la variation du diamètre du fil avec la hauteur de ce dernier. Au lieu d'utiliser la tension de ligne, Li et al. utilisent un concept basé sur la force motrice chimique elle-même pour formuler un modèle dit de « tension chimique », dérivant de la variation de l'enthalpie libre lors de la croissance d'une couche de cristal d'épaisseur élémentaire. Le rapport  $d_{fil}/d_{base} = 0,55$





**Fig. 2.11:** Vue MEB de pieds de fils pour différentes conditions de croissance. Croissance menée à :

- (a) 500 ° C pendant 5 min (à gauche, échelle = 200 nm ; à droite, échelle = 100 nm) ;
- (b) 500 ° C, 15 min (à gauche, échelle = 200 nm ; à droite, échelle = 100 nm) ;
- (c) 500 ° C, 20 min (à gauche, échelle = 200 nm ; à droite, échelle = 40 nm) ;
- (d) 500 ° C, 30 min (à gauche, échelle = 400 nm ; à droite, échelle = 40 nm) ;
- (e) 550 ° C, 30 min (à gauche, échelle = 200 nm ; à droite, échelle = 100 nm) ;
- (f) 600 ° C, 30 min (à gauche, échelle = 400 nm ; à droite, échelle = 200 nm) ;
- (g) 650 ° C, 30 min (à gauche, échelle = 400 nm ; à droite, échelle = 200 nm).

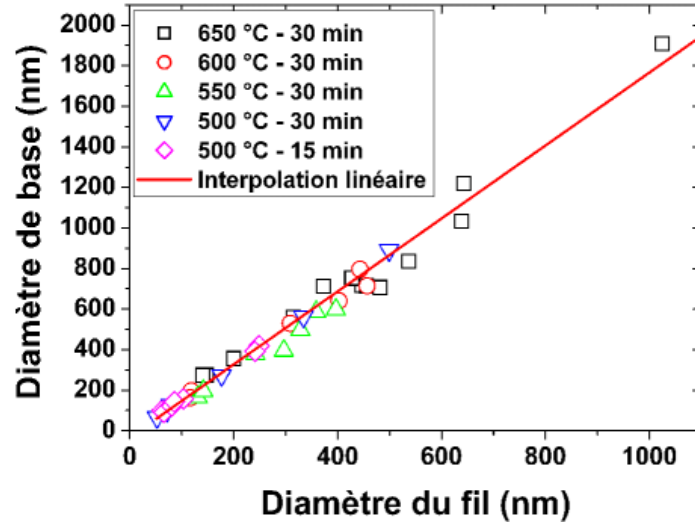


Fig. 2.12: Diamètre à la base des fils en fonction du diamètre des fils.

que nous obtenons cadre avec les valeurs obtenues par les modélisations des différents auteurs.

### 2.3.4 Facettes

La rugosité de surface des nanofils peut jouer un rôle sur leur propriété de transport, notamment, en ce qui concerne les NFs de faible diamètre ( $< 10\text{nm}$ ), sur le libre parcours moyen et les mobilités des porteurs [132]. Il convient donc de s'attarder à la description de leur surface.

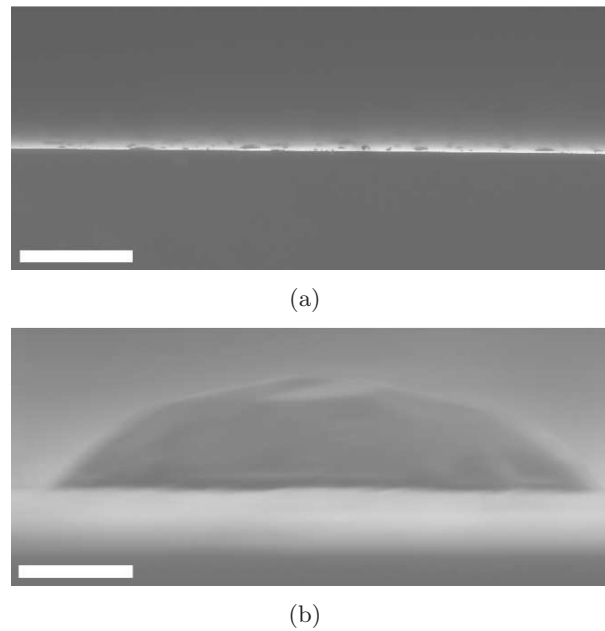
La figure 2.14.a. montre des NFs Si de direction de croissance  $[1\ 1\ 1]$ , ayant cru sur substrat de Si(111), et vus en surplomb. De tels nanofils ( $d > 30\text{ nm}$ ) présentent une section hexagonale, avec alternativement un côté court, un côté long. Les faces les plus étroites présentent des facettes en dents de scie bien visibles, avec une périodicité régulière (cf. figure 2.15). Un facettement est parfois observable sur les faces les plus larges. Les NFs Si ne sont donc pas des cylindres, ni même des prismes constitués de surfaces parallèles à la direction de croissance.

En outre, comme le montre la figure 2.16 qui représente la période des oscillations des facettes en fonction du diamètre des fils, la période d'oscillation des facettes semble être proportionnelle au rayon moyen du fil. Si on désigne par  $\lambda$ , la longueur d'onde en question, on a  $\lambda \sim 0.40 \times R$ , avec  $R$  le rayon du fil.

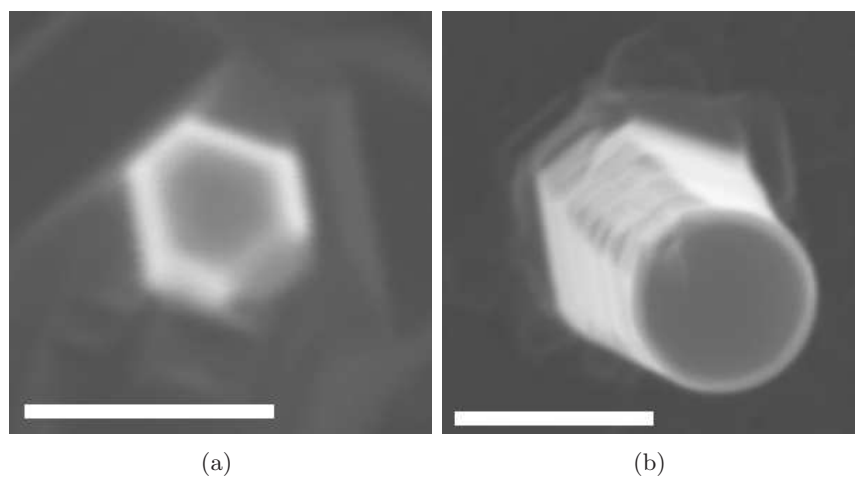
L'existence de telles facettes en dents de scie périodiques a été discutée par Ross et al. [22] qui en ont observé la formation *in situ*. Leur observation se focalisent sur la région du fil nouvellement crue, ainsi les effets pouvant être dus au dépôt direct (non catalysé) qui se produit sur les surfaces des nanofils peuvent être négligés. Leurs NFs ont une section hexagonale, avec une alternance de côtés courts et longs. Un facettement périodique est clairement visible sur les flancs les plus étroits, et est occasionnellement visible sur ceux les plus larges, mais, avec dans ce dernier cas, une amplitude et une période beaucoup plus petites, donc difficiles à résoudre.

Comme précisé par Ross et al., la présence de facettes dépend de la nature de la surface, notamment s'il s'agit de Si vierge, ou si la surface inclut d'autres atomes, tels que Au, O et H. L'or est connu pour faire facetter le silicium [133, 134, 135].

Ross et al. expliquent l'apparition de facettes en dents de scie par des arguments thermody-

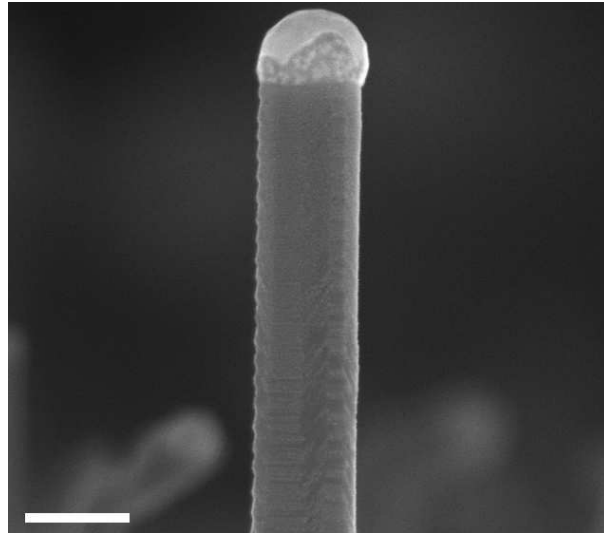


**Fig. 2.13:** (a) Vue MEB en incidence rasante de catalyseurs après recuit et refroidissement (échelle =  $10\ \mu\text{m}$ ). (b) Détail sur l'un d'entre eux (échelle =  $100\ \text{nm}$ ).

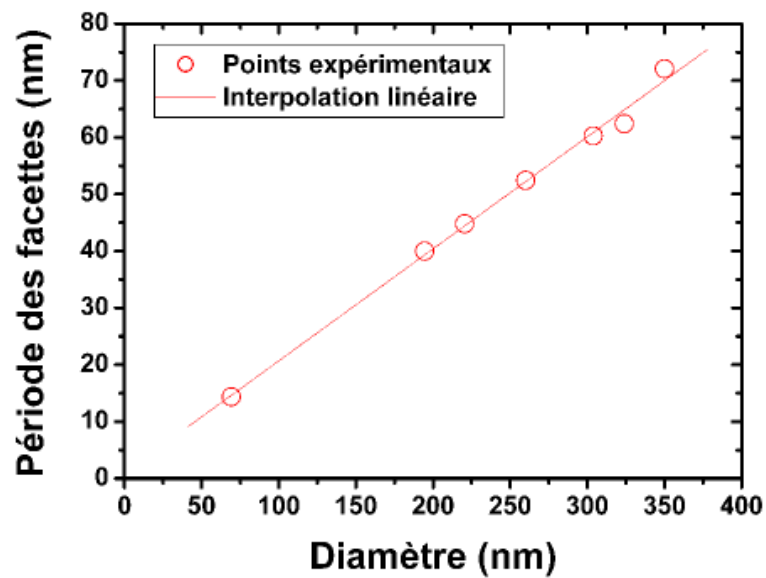


**Fig. 2.14:** Vue MEB de nanofils en (a) surplomb (échelle =  $100\ \text{nm}$ ), (b) léger écart par rapport à la normale au substrat (échelle =  $200\ \text{nm}$ ), montrant que les nanofils présentent des sections hexagonales, avec alternance de côtés courts et longs. Les faces correspondant aux côtés courts de l'hexagone, montrent un facettement évident.





**Fig. 2.15:** Vue MEB latérale d'un nanofil présentant des facettes en dents de scie. (Échelle = 200 nm.)



**Fig. 2.16:** Dépendance linéaire de la période des facettes vis-à-vis du diamètre des nanofils (obtenus à  $T_C = 500$  °C et  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar).

namiques : la croissance de facettes plus faibles en énergie entraîne une tension de la goutte, donc une augmentation de son énergie. Quand celle-ci devient trop grande, la minimisation d'énergie surfacique du fil impose alors une croissance de nouvelles facettes, qui, bien qu'elles-mêmes plus coûteuses en énergie, font diminuer la tension au niveau de la goutte, et donc diminuer l'énergie surfacique globale du fil. Ce jusqu'à ce que la diminution de l'énergie de la goutte ne contrecarre plus l'augmentation d'énergie surfacique due aux facettes. Le procédé s'inverse alors, avec à nouveau la croissance des facettes énergétiquement moins coûteuses en elles-mêmes mais qui augmentent l'énergie surfacique de la goutte. Le procédé se poursuit ainsi avec apparition d'un système de facettes périodiques. Dans leur démonstration, Ross et al. établissent que les longueurs d'onde de ces oscillations sont proportionnelles au diamètre du nanofil. Leurs mesures donnent  $\lambda \sim 0.45 \times R$ , ce qui est cohérent avec nos observations.

Néanmoins, si une structure en dents de scie similaire à celle observée par Ross et al. est bel et bien présente, il semble également que les flancs des fils présentent d'autres systèmes de facettes que ceux présentés par Ross. Ainsi sur la figure 2.10, d'autres facettes sont observables sur les différents flancs des fils. Il semble également que les facettes présentes à la surface d'un fil changent le long de ce dernier (figure 2.17). En outre pour les nanofils de fort diamètre ( $> 300$  nm), la section est sans doute dodécagonale, du fait probablement d'une introduction de six faces supplémentaires par troncatures des angles de l'hexagone. La figure 2.18 donne un détail sur un fil apparemment dodécagonal.

On peut envisager que le dépôt CVD direct sur les flancs du fil altèrent les systèmes de facettes déjà présents, et/ou en induisent l'apparition de nouveaux. Notamment à plus haute température ( $T_C \geq 600^\circ\text{C}$ ), on note l'apparition de facettings « chaotiques » des flancs (figure 2.19).

En définitive, il est difficile, en l'absence de tomographie microscopique, de donner une représentation 3D des NFs Si. Retenons cependant que ceux-ci ne sont ni des cylindres, ni des prismes aux faces parfaitement planes, parallèles à la direction de croissance.

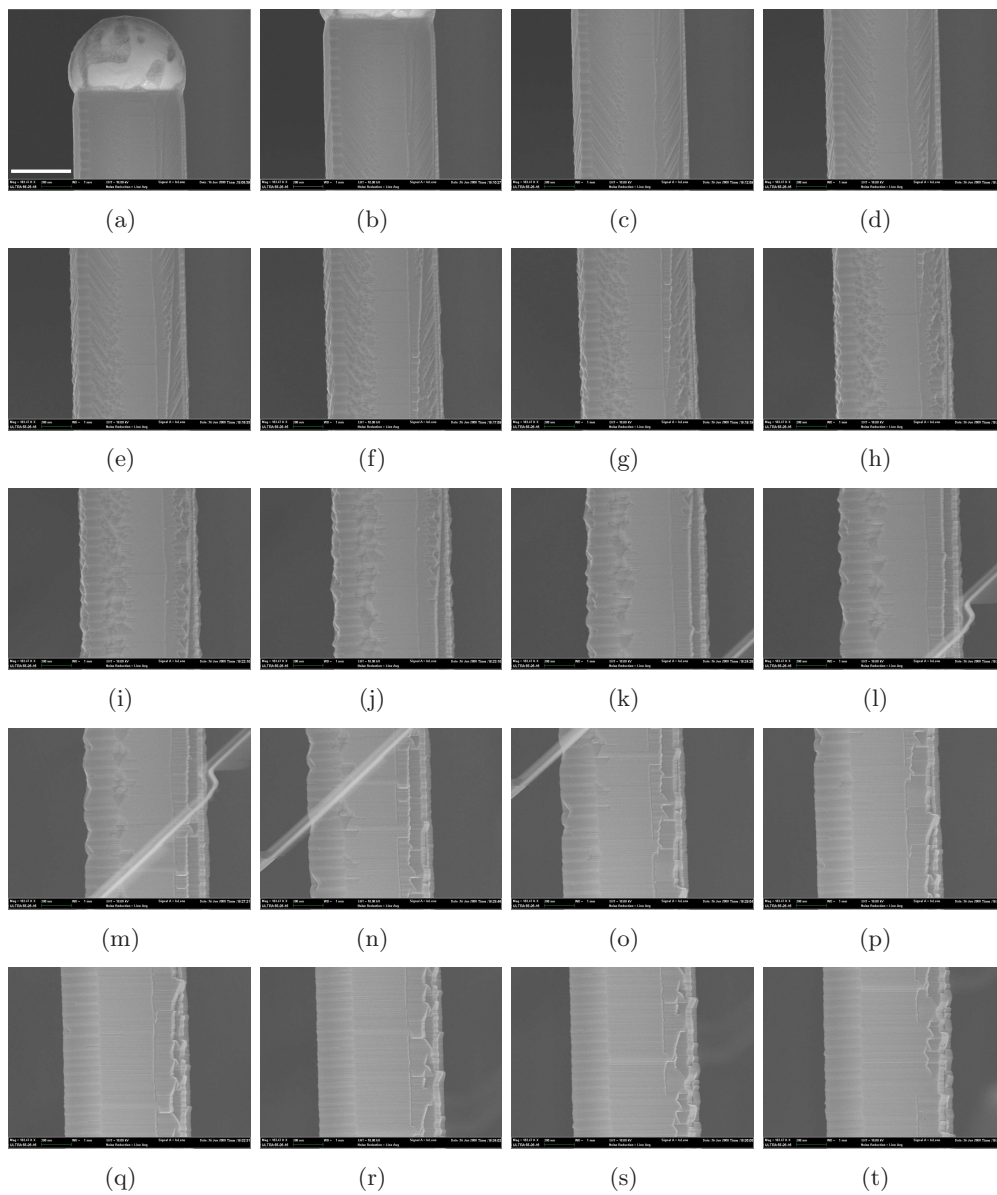
### 2.3.5 Présence d'or sur les flancs

Un autre aspect important relatif à la surface des nanofils est la présence ou l'absence de particules d'or. C'est le point que nous regardons ici. Dans un premier temps, nous décrivons les clusters d'or présents à la surface des nanofils. Dans un second temps, nous montrons qu'il est possible d'inhiber la présence d'or en jouant sur les conditions de croissance.

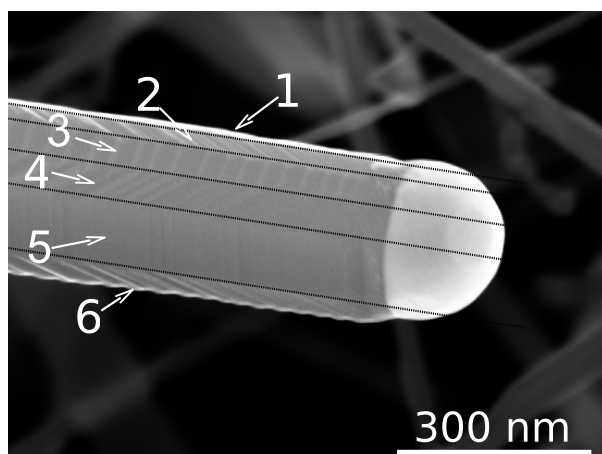
#### 2.3.5.1 Description

La présence ou l'absence de nanoparticules d'or à la surface des NFs Si ont été observées, soit grâce à un microscope électronique *ultrascan* ZEISS équipé d'un détecteur en ligne, soit grâce à un microscope par transmission FEI TITAN travaillant en mode balayage, c'est-à-dire fonctionnant en tant que microscope électronique à balayage par transmission (STEM - MEBT) à 300 kV. Des observations MEBT en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF, High-Angle Annular Dark Field), et des analyses dispersives en énergie des rayons X (EDX), ont été réalisées dans le microscope TITAN pour déterminer la composition chimique des nanoparticules. Le MEB permet une observation rapide et efficace d'un grand nombre d'échantillons sans préparation spécifique, mais l'image obtenue n'a pas la qualité de celle obtenue en MEBT. Pour les observations au MEBT, les nanofils sont cassés par ultrason dans une solution d'éthanol, et déposés sur une grille de carbone à partir de la suspension.

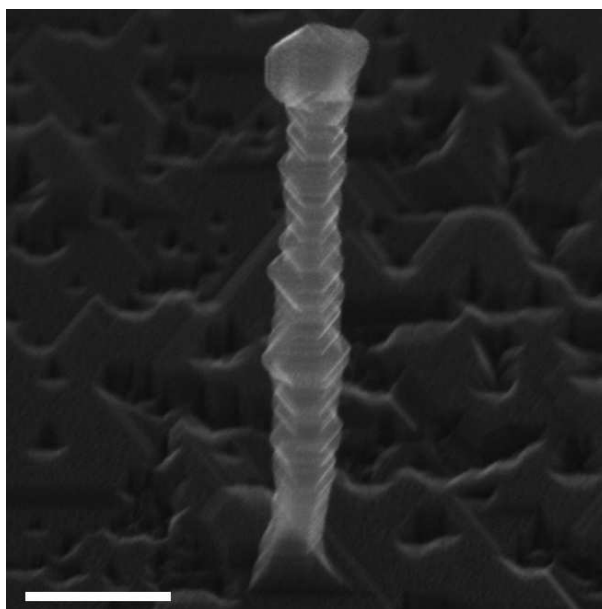
Quand de l'or est présent sur les flancs des nanofils, il l'est sous forme de particules qui ont toujours la même taille moyenne et la densité locale de ces particules est seulement influencée par la présence de larges facettes en surface des fils. La figure 2.20 montre des images MEB de



**Fig. 2.17:** Vue MEB d'un même fil de haut (a) en bas (t). (Échelle = 400 nm.)



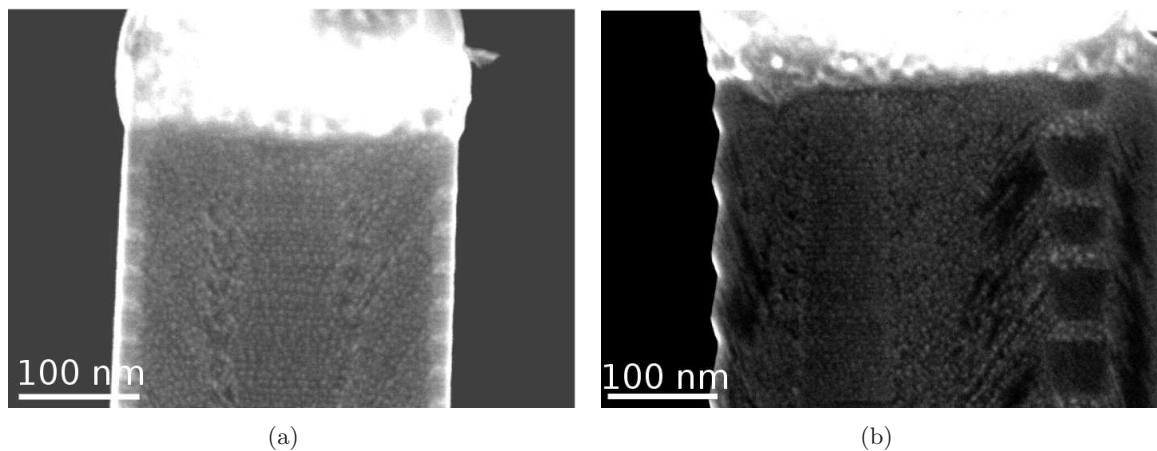
**Fig. 2.18:** Vue MEB d'un fil de section dodécagonale.



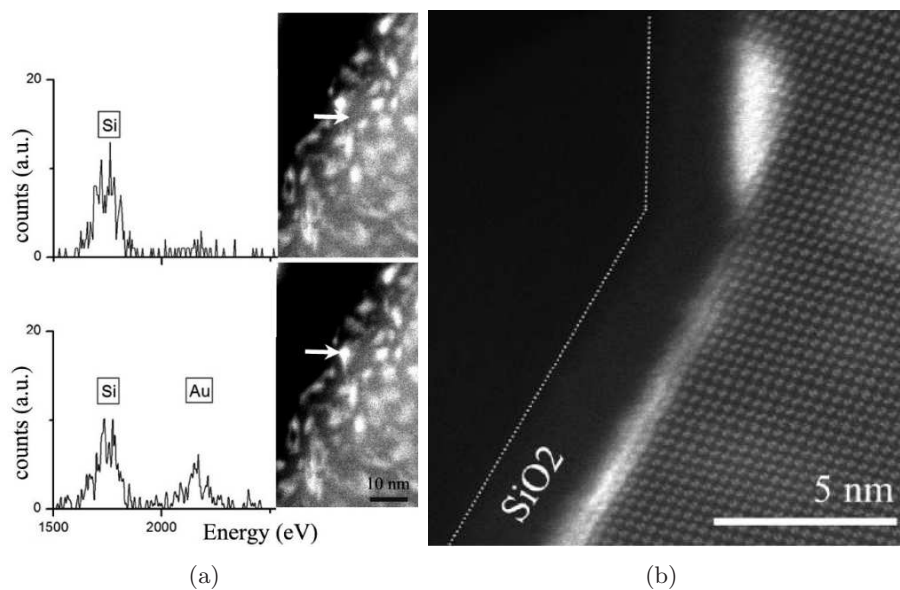
**Fig. 2.19:** Vue MEB d'un fil présentant des facettes « chaotiques ». (Échelle = 200 nm.)

fil, obtenus à des températures comprises entre 450 et 700 °C, et à des pressions partielles de silane  $P_{SiH_4}$  inférieures ou égales à 0.13 mbar, dont les flancs sont décorés de telles particules. L'analyse EDX a permis de montrer qu'il s'agit bien de particules riches en or (figure 2.21.a.). Ces particules ont un diamètre compris entre 2 et 3 nm de diamètre et hautes de 4 monocouches d'or, soit 0.6 - 1.3 nm, comme le montre les observations effectuées en HAADF STEM - cf. figure 2.21.b. Environ 35% de la surface est couverte de ces particules, ce qui signifie que la quantité d'or présente à la surface des nanofils est équivalente à environ une monocouche d'or. Cette valeur est en bonne adéquation avec celle déterminée par Hannon [41]. Généralement, la couverture en or est uniforme, néanmoins des facettes plus grandes, ne sont pas forcément couvertes de nanoparticules. Les nanoparticules tendent à être piégées aux marches et aux coins.

Les fils qui présentent des particules d'or sur leurs flancs n'ont pas un diamètre constant mais celui-ci diminue légèrement et linéairement avec la longueur. Les nanofils présentent ainsi



**Fig. 2.20:** Images MEB montrant des nanoparticules sur les parois des nanofils. (a) Fil obtenu sous  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar, 625 °C. Échelle = 100 nm. (b) Fil obtenu sous  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, 500 °C.



**Fig. 2.21:** (a) Spectre EDX et images STEM d'un nanofil ayant cru à 575 °C, sous  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar. Une flèche indique où le spectre EDX a été pris. Les particules plus claires sont sans ambiguïté des nanoparticules riches en or, comme l'indiquent les trois pics typiques de l'or apparaissant autour de 2200 eV dans le spectre EDX. (b) Image HAADF STEM sur le côté d'un NF cru à 575 °C, sous 0.13 mbar de silane. Deux monocouches d'or sont clairement observables sur un plan Si (1 1 1). Des pointillés ont été ajoutés pour souligner la présence de la couche d'oxyde natif. (Observations Martien den Hertog, CEA/Inac [121].)

un angle au sommet de l'ordre de  $0.4^\circ$ , ce qui correspond à une diminution du diamètre de 7 nm tous les  $1\ \mu\text{m}$ . Ceci est cohérent avec les observations d'Hannon et al. [41]. En effet la présence d'or sur le flanc des nanofils a également été révélée, de manière indirecte, par Hannon et al. Dans leurs travaux, Hannon et al. constatent que pendant le recuit de la couche d'or déposé sur le Si(111), il y a formation de gouttelettes d'Au/Si avec mûrissement d'Ostwald, et qu'il existe une couche de mouillage d'or  $\beta - \sqrt{3} \times \sqrt{3}$  à la surface du substrat Si(111) entre les gouttes. Pendant certaines croissances, ils constatent qu'il existe des fils avortés sans or à leur extrémité et des fils dont le diamètre varie : soit il augmente soit il diminue le long du fil. Ils avancent l'hypothèse que, étant donné que les gouttes mûrissent à la surface avant croissance, il est probable qu'elles continuent de le faire pendant la croissance. Autrement dit, l'or migre des plus petites gouttes aux plus grosses pour réduire l'aire de surface totale des gouttes. Dans ce procédé, des gouttes rétrécissent complètement, menant à des nanofils coniques et plus courts. Pour tester cette hypothèse, Hannon et al. effectuent un recuit post-croissance révélant qu'il y a des rétrécissements de certaines gouttes au profit du grossissement de certaines autres. Ils réalisent également des croissances à plus forte pression partielle de précurseur et à une durée plus longue. Ils observent alors que toutes les gouttelettes ont diminué pendant la croissance, entraînant un amincissement progressif des nanofils. Certains fils, plus courts, n'ont plus leur catalyseur. Les auteurs concluent qu'il y a un transfert net de l'or de la goutte vers la surface des fils : l'or mouille le flanc des fils. L'amaigrissement des gouttes est d'autant plus compréhensible si, à la fois, les fils et le substrat sont couverts d'or. Cette perte en or limite donc la longueur des nanofils. Hannon et al. établissent que, s'il n'y a pas d'incorporation, en volume, d'or dans le fil, la quantité d'or présente sur le flanc des fils peut être estimée en fonction de la longueur,  $L$ , de ce dernier. Si l'or de la goutte est transféré sur les flancs du fil, la gouttelette sera complètement consommée quand la longueur du fil sera égale à :

$$L = r^2/2a\theta \quad (2.1)$$

avec  $r$  le rayon du nanofil à la base<sup>4</sup>,  $\theta$  le recouvrement moyen en or sur le flanc des fils et  $a^3$  le volume atomique de l'or ( $a \simeq 0.26\ \text{nm}$ ). D'après leurs observations, Hannon et al. concluent à la présence de  $\theta \simeq 1$  à 1.5 monocouches présentes sur les parois des NFs Si. Ces valeurs sont cohérentes avec les nôtres.

Pour autant, le mécanisme de formation de ces particules d'or nous est inconnu. Apparaissent-elles dès formation des surfaces latérales des fils ? Y a-t-il une couche de mouillage en or du silicium entre ces nanoparticules ? Ou au contraire existe-t-il une couche de mouillage d'or des flancs des fils sans nanogouttelettes ? Est-ce alors le refroidissement qui permet l'apparition des particules par contraction d'une couche de mouillage ?

### 2.3.5.2 Influence des paramètres de croissance sur la présence d'or sur les flancs

La présence d'or sous forme de particules n'est pas toujours observée. Nous montrons, au travers de l'étude suivante, qu'il est possible d'inhiber la présence d'or sur les flancs des fils, et que les paramètres déterminants sont la pression partielle de silane, la température et la taille initiale du catalyseur.

#### Effet de la pression partielle de silane

Les trois expériences suivantes ont pour but d'étudier l'impact de la pression partielle de silane sur la présence d'or sur les flancs des fils.

---

<sup>4</sup>si celle-ci ne présente pas de pied élargi tel que décrit dans le § 2.3.3



1. Des colloïdes d'or ( $d = 50$  nm) sont dispersés sur une surface de Si(111) préalablement désoxydée dans une solution de HF + NH<sub>4</sub>F. Avant introduction dans le bâti de dépôt CVD, les échantillons sont à nouveau désoxydés dans une solution HF + NH<sub>4</sub>F, rincés à l'eau dé-ionisée et séchés sous flux d'azote. Avant croissance, les échantillons sont recuits à 500 °C pendant 5 minutes sous un flux de H<sub>2</sub> de débit,  $D_{H_2}^V = 3,7$  l/min. Ensuite, le SiH<sub>4</sub> avec un débit  $D_{SiH_4}^V = 200$  ml/min, est dilué dans le H<sub>2</sub> injecté dans la chambre. La pression totale,  $P$ , est maintenue à 20 mbar (2 kPa). Le flux de silane et le four sont coupés à la fin du temps de dépôt, noté  $\tau_d$ . Après refroidissement jusqu'à température ambiante, les NFs Si sont retirés du bâti pour être observés.

Les nanofils obtenus ont un diamètre de 50 nm environ et une longueur supérieure à 10  $\mu$ m (cf. fig. 2.22). Or s'ils étaient couverts d'une monocouche d'or, comme décrit précédemment, leur longueur se limiterait à 4.8  $\mu$ m. Il faut donc conclure que la présence d'or en surface des fils est très fortement diminuée.

2. L'autre expérience consiste à réaliser deux croissances enchaînées. Une couche d'or de 2 nm d'épaisseur est déposée sur du Si (111) préalablement désoxydée dans une solution HF + NH<sub>4</sub>F. L'échantillon est recuit à 850 °C sous un flux de H<sub>2</sub> de débit,  $D_{H_2}^V = 3,7$  l/min. La pression totale,  $P$ , est maintenue à 20 mbar (2 kPa). À une température,  $T_1$ , le SiH<sub>4</sub>, avec un débit  $D_{SiH_4}^V = 25$  ml/min, est dilué dans le H<sub>2</sub> injecté dans la chambre, pendant  $\tau_{d1}$ . Après coupure du flux de silane, la chambre est refroidie de  $T_1$  à  $T_2$ , le débit  $D_{SiH_4}^V$  est mis à 200 ml/min pendant une durée de dépôt  $\tau_{d2}$ . Le silane est coupé et le refroidissement effectué sous flux de H<sub>2</sub>. Les nanofils obtenus sont constitués de deux parties. Une première, située à la partie inférieure du fil, présentent des branches ayant poussé à partir du tronc. Ces branches présentent un catalyseur d'or à leur extrémité. La partie supérieure du tronc ne présente aucune branche. (Voir figure 2.23.)

Ainsi, la première croissance, ayant été réalisée dans des conditions qui le permettent, des nanofils couverts d'or sont obtenus. Vraisemblablement, l'or est présent sous la forme d'une couche de mouillage et peut-être de nano-îlots, l'épaisseur moyenne totale de cette couche de mouillage et des îlots étant d'environ une monocouche. L'or déjà assemblé en partie en amas ou suite au refroidissement, permet la croissance de branches à forte  $P_{SiH_4}$  (cf. §. 3.1). Au contraire, l'absence de branche sur la partie supérieure du fil laisse à penser qu'il n'y a pas d'amas d'or sur la partie du fil dont la croissance est obtenue à forte pression partielle de silane.

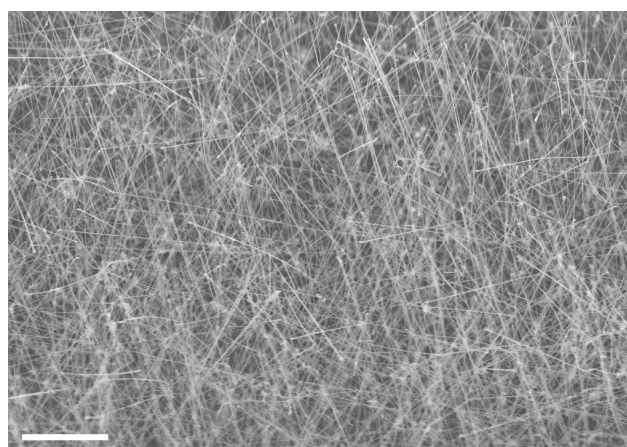
L'absence de clusters d'or a été vérifiée par des observations en MET. La figure 2.24 montre deux nanofils de diamètre 100 nm obtenus dans les mêmes conditions de croissance, à l'exception de la pression partielle de silane. La croissance a été menée à 500 °C. À basse  $P_{SiH_4}$  (0.08 mbar, figure 2.24(A)), les nanoparticules d'or couvrent les flancs des nanofils. À plus haute  $P_{SiH_4}$ , (1.02 mbar, figure 2.24(B)) la quasi-totalité de la surface des fils ne présentent pas de nanoparticules d'or, à l'exception d'une frange de  $\approx 300$  nm située sous le catalyseur. Ce point sera expliqué plus loin. Le grossissement montré à la figure 2.24.(C) présente la zone de transition entre la partie du fil couverte d'or et celle qui ne l'est pas. Aucun facettement n'est visible et l'or n'est pas réparti de façon isotrope.

Ces expérimentations montrent que la pression partielle de silane joue un rôle limitatif sur la diffusion de l'or à la surface des nanofils : à forte pression partielle de silane la diffusion à la surface des fils est stoppée.

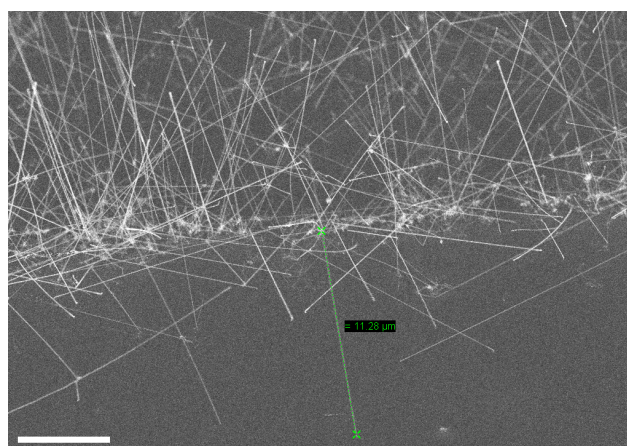
### Effet de la température et du diamètre du fil

La figure 2.25 résume l'effet de la température et du diamètre du nanofil. Dans les figu-

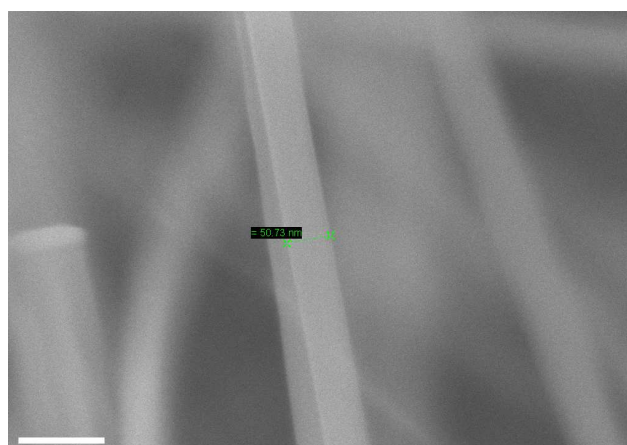




(a)

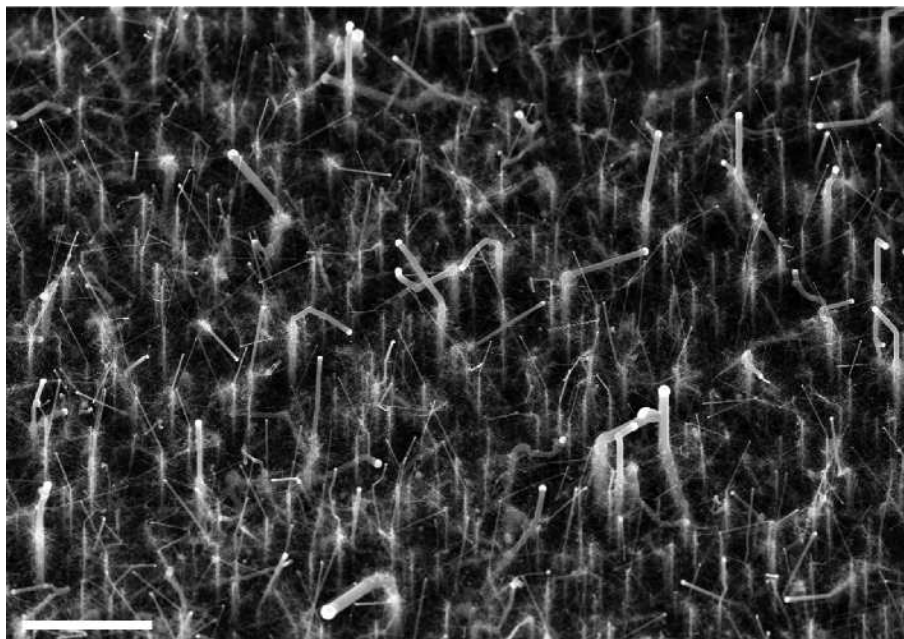


(b)

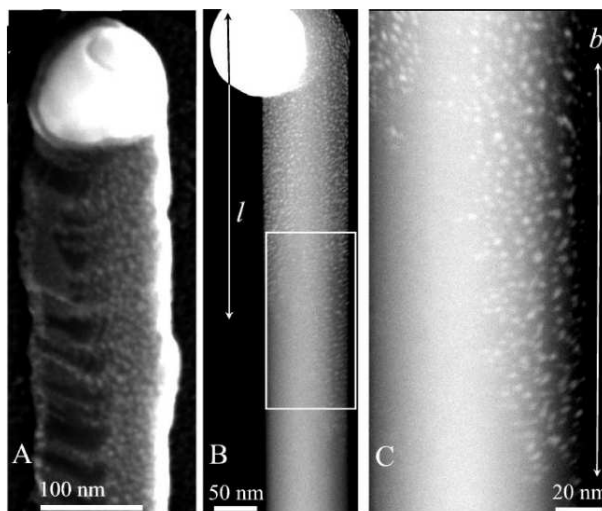


(c)

**Fig. 2.22:** Images MEB de nanofils de 50 nm de diamètre et de plus de 10  $\mu\text{m}$  de long. (a) et (b) Échelle = 5  $\mu\text{m}$ , (c) Échelle = 100 nm.



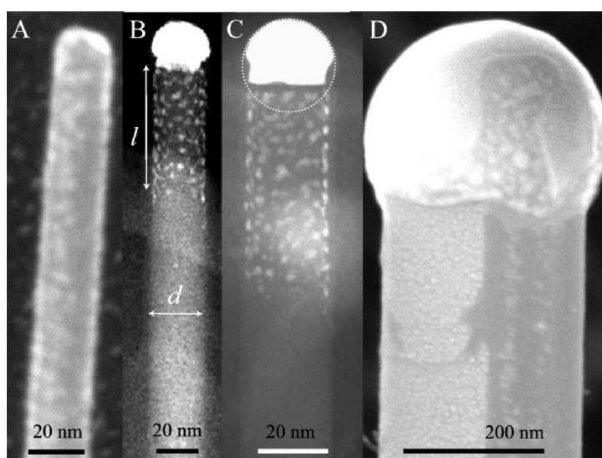
**Fig. 2.23:** Images MEB de nanofils à tronçon branché. La partie supérieure, obtenue à fort flot de silane, ne montre aucune branche. Échelle = 10  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 2.24:** Vue de deux NFs Si de diamètre 100 nm, obtenus à 500 °C sous différentes  $P_{\text{SiH}_4}$ . (A) Photographie MEB d'un NF ayant cru à basse  $P_{\text{SiH}_4}$  : 0.08 mbar. Des nanoparticules d'or sont observées sur toute la surface du NF. (B) Image HAADF STEM de d'un NF obtenu sous haute  $P_{\text{SiH}_4}$  : 1.02 mbar. Des nanoparticules d'or peuvent être observées sur une portion du fil de 300 nm de long, située sous le catalyseur. (C) Zoom sur la région marquée dans (B), montrant la fin de la zone couverte d'or. La diffusion de l'or n'est pas isotrope. La différence de la longueur de diffusion,  $b$ , est d'environ 150 nm. (Observations Martien den Hertog, CEA/INAC [121].)

res 2.25.(A) et (B), deux nanofils de 25 nm de diamètre, obtenus dans les mêmes conditions de croissance, hormis la température, sont considérés. La pression partielle de silane était de 0.19 mbar. Le nanofil ayant cru à 500 °C est couvert de nanoparticules d'or, son diamètre diminue légèrement avec sa longueur (effet de fuselage) (figure 2.25.(A)), alors que celui obtenu à 430 °C n'a de particules d'or que sur une portion de longueur  $l \approx 60$  nm près du catalyseur. Un grossissement sur la zone du fil couverte d'or montre que le catalyseur n'a pas la forme d'un segment de sphère comme attendu. Ce point sera discuté plus loin.

La comparaison entre les figures 2.25.(C) et 2.25.(D) résume l'effet du diamètre du fil. Les nanofils montrés ont été obtenus dans les mêmes conditions, ( $T = 430$  °C,  $P_{SiH_4} = 0.19$  mbar). Le nanofil de diamètre le plus large ( $d \approx 300$  nm, figure 2.25.(D)) est couvert sur toute sa surface de nanoparticules d'or, alors que le nanofil de plus petit diamètre ( $d \approx 25$  nm) ne l'est pas.



**Fig. 2.25:** Vue de trois NFs de différents diamètres : 25 nm (A et B), 300 nm (D). Les conditions de croissance sont identiques à l'exception de la température.  $P_{SiH_4} = 0.19$  mbar. (A) Vue MEB d'un nanofil obtenu à 500 °C. Le nanofil est clairement couvert de nanoparticules d'or et légèrement fuselés. (B) Image HAADF STEM d'un fil ayant cru à 430 °C; des nanoparticules d'or sont observables sur une portion de 60 nm de long située sous le catalyseur. (C) Zoom sur la tête du fil montré en (B); un cercle en pointillés est tracé autour du catalyseur pour souligner l'écart par rapport à la sphéricité du catalyseur. (D) Vue MEB d'un fil de 300 nm de diamètre obtenu à 430 °C. Des nanoparticules d'or peuvent être observées sur toute la surface du fil. (Observations Martien den Hertog, CEA/INAC [121].)

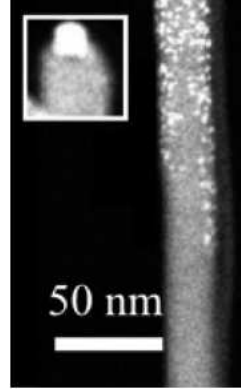
### Cas de la zone située sous le catalyseur

Essayons de comprendre pourquoi il existe toujours une zone couverte d'or située sous le catalyseur. La présence de cet or peut sans doute être attribuée à un régime de transition quand la croissance est stoppée, c'est-à-dire quand les valves de silane sont fermées et le chauffage du substrat est coupé. À partir de cet instant, dans notre chambre de dépôt, la diminution de la pression partielle de silane est rapide devant la diminution de la température. C'est-à-dire que la pression partielle de silane va décroître jusqu'à 0 sur un intervalle de temps sur lequel la température peut être considérée comme constante. Au cours du refroidissement, le flux de  $H_2$  est maintenu constant. L'or provient forcément du catalyseur, le substrat étant trop loin de cette partie du fil. Juste après que la source de silane est coupée, différents processus peuvent se produire : (i) les nanofils continuent de croître en décomposant les dernières quantités de précurseurs encore présentes dans la chambre et en incorporant les dernières quantités de Si en sursaturation dans la gouttelette; (ii) l'or se met à diffuser à la surface du fil à partir du catalyseur; (iii) l'or commence à former des nanoparticules. Sur cette frange couverte d'or, le

diamètre des nanofils reste constant, ce qui indique que les phénomènes (i) et (ii) sont séparés dans le temps : la croissance s'est déjà arrêtée quand l'or commence à diffuser. On observe également que lorsque la bande couverte d'or, présente sous le catalyseur existe, le catalyseur a toujours une forme qui s'écarte de la forme attendue (cf. figures 2.25.(C) et 2.26). Cela pourrait provenir de la perte d'or du catalyseur au profit des flancs du fil, une fois que la croissance s'est arrêtée.

Notons enfin que la diffusion de l'or n'est pas isotrope. Cela peut-être du à une anisotropie des énergies surfaciques des NFs Si.

**Fig. 2.26:** Zoom sur la tête d'un fil de  $\approx 25$  nm de diamètre obtenu à  $500^\circ\text{C}$  et  $P_{\text{SiH}_4} = 1.02$  mbar. Un agrandissement du catalyseur est montré en insert : le catalyseur est beaucoup plus petit que le diamètre du fil. (Observations Martien den Hertog, CEA/INAC [121].)



### Explication qualitative

La seule composante qu'on puisse ajouter en plus ou moins grande quantité est le silane lui-même. C'est pourquoi on peut envisager que l'adsorption du précurseur gazeux en surface du NF influence la diffusion de l'or. Cette hypothèse est cohérente avec l'effet de la pression partielle de silane : on s'attend à ce qu'une augmentation de la pression partielle de silane amène à une augmentation des molécules adsorbées (tant que la surface n'est pas saturée). Elle l'est aussi avec celui de la température puisqu'une diminution de la température favorise thermodynamiquement l'adsorption [136]. Également, une diminution de la température ralentira la diffusion de l'or. L'existence d'une couche de silane adsorbé sera d'autant plus probable que la décomposition du silane sur les flancs du fil (croissance non catalysée) sera faible. C'est effectivement le cas à des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$  [137] (voir §. 2.4.4.2). L'hypothèse de l'adsorption du silane n'est valide que si elle permet d'expliquer également pourquoi la diffusion de l'or commence après que la croissance du fil a fini (cas des croissances sous  $P_{\text{SiH}_4}$  élevée). Pour que ce soit le cas, il faut que la désorption du silane soit un phénomène suffisamment lent. Il faut donc que la barrière à la désorption soit significativement grande devant celle à la physisorption ( $\approx 25 \text{ J.mol}^{-1}$  [136]), pour laquelle la demi-vie est estimée à environ 10 ns [136]. Or on sait que silane se chimisorbe sur les surfaces de silicium de différentes orientations, avec formation de  $\text{SiH}_3$  et  $\text{SiH}_2$ , dont les demies-vies sont d'autant plus longues que la surface de Si est saturée en hydrogène [137]. La chimisorption du silane sur les surfaces de Si laisse à penser que la désorption de silane est un processus lent.

Reste l'effet du diamètre. En raison de l'effet Gibbs-Thomson, le potentiel chimique du Si dans un fil de diamètre  $d$ ,  $\mu_{\langle\text{Si}\rangle}(d)$ , est d'autant plus grand que le diamètre du fil est petit, et s'écrit :

$$\mu_{\langle\text{Si}\rangle}(d) = \mu_{\langle\text{Si}\rangle}(d = \infty) + \frac{2V_{\langle\text{Si}\rangle}\sigma_{\langle\text{Si}\rangle}}{d} \quad (2.2)$$

où  $\mu_{\langle\text{Si}\rangle}(d = \infty)$  est le potentiel du Si dans un cristal macroscopique,  $V_{\langle\text{Si}\rangle}$  le volume



molaire du Si cristallin, et  $\sigma_{<Si>}$  la tension de surface du silicium. Pour autant il n'est pas clair que l'augmentation du potentiel chimique lorsque  $d$  décroît, affecte l'adsorption du silane ou augmente l'énergie d'interface or-silicium de sorte à inhiber la diffusion de l'or. Davantage d'études théoriques sont nécessaires pour clarifier ce point.

En conclusion, la diffusion de l'or sur les fils peut être contrôlée par deux paramètres principaux, pression partielle de silane et la température : la diffusion est inhibée si  $T \leq 500$  °C et  $P_{SiH_4} \geq 1$  mbar, vraisemblablement par adsorption du silane sur les flancs du nanofil. Un effet du diamètre existe et reste à éclaircir. Le contrôle de la diffusion de l'or à la surface des NFs Si fournit le moyen de réaliser des nanofils avec un diamètre constant, des flancs plats, exempts de particules d'or. Mais la possibilité existe aussi de modifier la morphologie des surfaces par un recuit post-croissance durant lequel l'or diffuse sur les flancs du fil. De cette manière l'or peut être déposé sur les flancs des NFs, ou sur une partie seulement, permettant la fonctionnalisation du reste des NFs.

### 2.3.6 Répartition en familles

Nous essayons de déterminer si les conditions de croissance ( $P_{SiH_4}$ ,  $T$ ,  $\tau_d$ ) influent sur la morphologie des NFs Si. Autrement dit, peut-on jouer sur les paramètres de croissance pour obtenir des fils sans coudes, orthogonaux au substrat (en l'occurrence Si (1 1 1)). Pour cela nous définirons quatre familles de NFs Si, et nous tenterons de dégager les tendances d'évolution des proportions relatives de ces différentes familles en fonction des conditions de croissance sus-considérées.

#### 2.3.6.1 Définition des familles

Dans le but de classer les nanofils, nous distinguerons quatre types de structures :

1. nanofils droits (sans coude) orthogonaux au substrat ;
2. nanofils droits non-orthogonaux au substrat ;
3. fils coudés (présentant un ou plusieurs coudes) ;
4. autres :
  - fil rampant ;
  - fil avorté ;
  - structure vermiculaire<sup>5</sup>.

Dans la suite, nous engloberons les différents membres de la dernière catégorie sous la dénomination de nanofils vermiculaires.

#### 2.3.6.2 Répartition en fonction des conditions

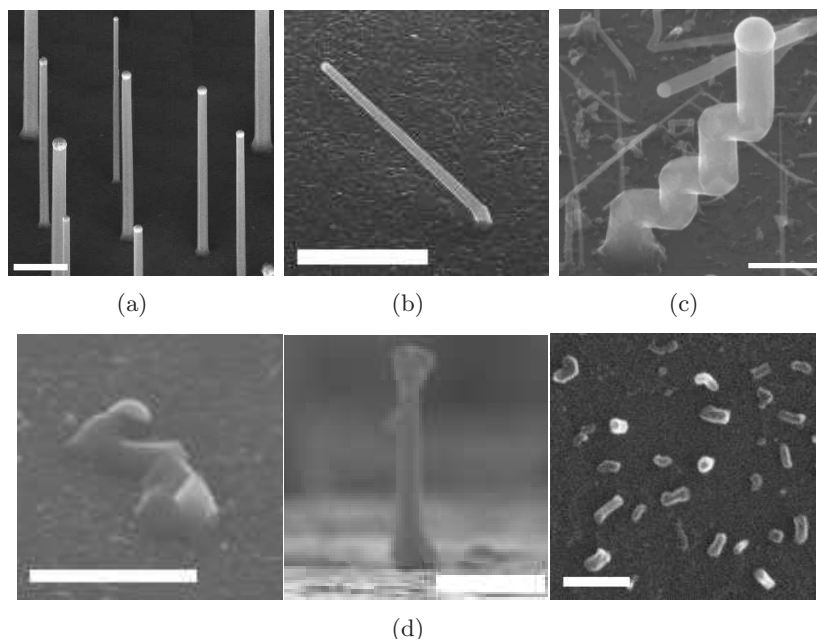
##### Influence de la durée du dépôt

La figure 2.28 représente la répartition des différentes familles sus-définies pour deux pressions partielles de silane (0.08 et 0.13 mbar) en fonction de la durée de dépôt. La température de croissance est de 650 °C. La densité totale des structures à la surface du substrat est également représentée.

La proportion de nanofils coudés augmentent avec la durée de dépôt au détriment d'une diminution des nanofils droits (orthogonaux ou non à la surface du substrat) : les nanofils qui n'étaient pas coudés peuvent se couder pour une durée de croissance supérieure. En effet, que

---

<sup>5</sup>Vermiculaire : qui a la forme d'un ver.



**Fig. 2.27:** Images MEB représentant les familles de nanofils. (a) Nanofils droits (sans coude) orthogonaux au substrat. (Échelle =  $2\ \mu\text{m}$ .) (b) Nanofils droits non-orthogonaux au substrat. (Échelle =  $2\ \mu\text{m}$ .) (c) Fil coudé. (Échelle =  $400\ \text{nm}$ .) (d) Autres : (i) fil rampant (échelle =  $2\ \mu\text{m}$ ), (ii) fil avorté (échelle =  $500\ \text{nm}$ ), (iii) structures vermiculaires (échelle =  $200\ \text{nm}$ ).

la probabilité qu'un fil se coude soit fixée par les conditions de pression-température, ou qu'elle soit complètement aléatoire, on peut imaginer que plus la croissance est longue, plus la chance qu'une perturbation survienne et modifie la croissance est augmentée.

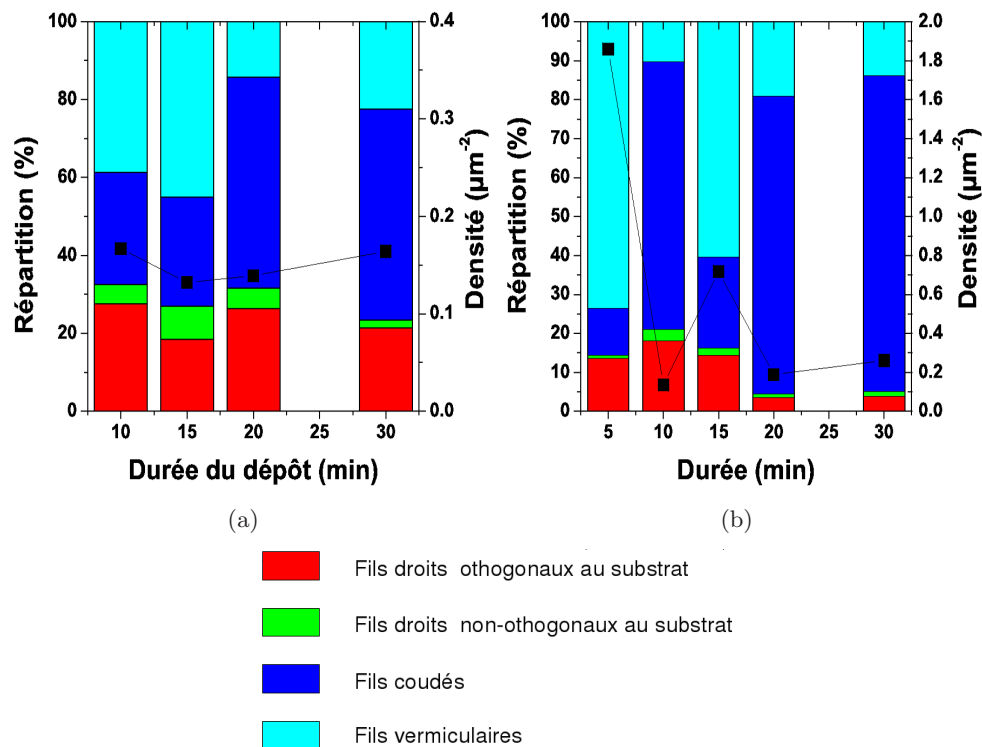
À longue durée de dépôt les nanofils vermiculaires présents sont des fils avortés et des fils rampants. Les structures vermiculaires proprement dites disparaissent au fur et à mesure de la croissance, vraisemblablement par un lissage possible de la surface du substrat dû au dépôt non catalysé du silicium.

La figure 2.29.(a) correspond à une croissance, pour une durée de dépôt courte ( $\tau_d = 5\ \text{min}$ ), à  $T_C = 650^\circ\text{C}$ , sous  $P_{\text{SiH}_4} = 0.13\ \text{mbar}$ . La figure 2.29.(b) correspond à une croissance effectuée dans les mêmes conditions mais pour une durée de 30 min.

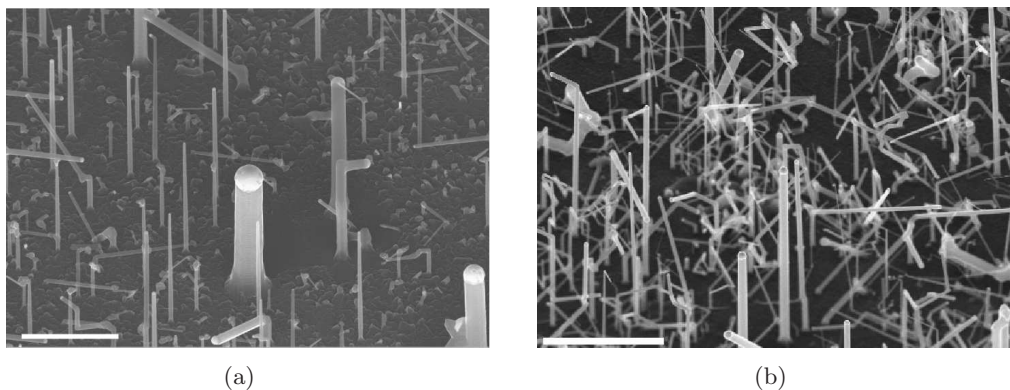
### Influence de la température du dépôt

La figure 2.30 montre la répartition des familles de fils et la densité totale des nanofils à la surface du substrat pour une durée de dépôt de 30 min, pour deux pressions partielles de silane (0.08 et 0.13 mbar), en fonction de la température de dépôt.

La densité des nanofils décroît quasi-exponentiellement avec la température, passant de  $\approx 40$  à  $0.15\ \mu\text{m}^{-2}$ . En fait, il semble que cette diminution générale soit la conséquence de la disparition des structures vermiculaires. Ainsi, plus la température de croissance est élevée, plus les structures du type de celles représentées sur la figure 2.27.d.(iii) disparaissent. Généralement les structures vermiculaires ont un diamètre de quelques nanomètres. Ils pourraient donc être des fils de faible diamètre avortés du fait de la disparition de la goutte d'or. En retenant le critère de Hannon et al. [41], une goutte de 5 nm de diamètre donne un fil de 60 nm de long maximum. On pourrait attribuer la disparition des structures vermiculaires à une mobilité accrue de l'or à la surface du silicium avec la température, ayant pour effet d'accentuer la coalescence de gout-



**Fig. 2.28:** Densité de nanofils à la surface du substrat Si(111) et répartition des différentes familles en fonction de la durée du dépôt, à  $T = 650^\circ\text{C}$ . (a)  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar ; (b)  $P_{\text{SiH}_4} = 0.13$  mbar.



**Fig. 2.29:** Nanofils obtenus à  $650^\circ\text{C}$ , sous 0.13 mbar de silane, (a)  $\tau_d = 5$  min (échelle =  $2 \mu\text{m}$ ), (b)  $\tau_d = 30$  min (échelle =  $5 \mu\text{m}$ ).

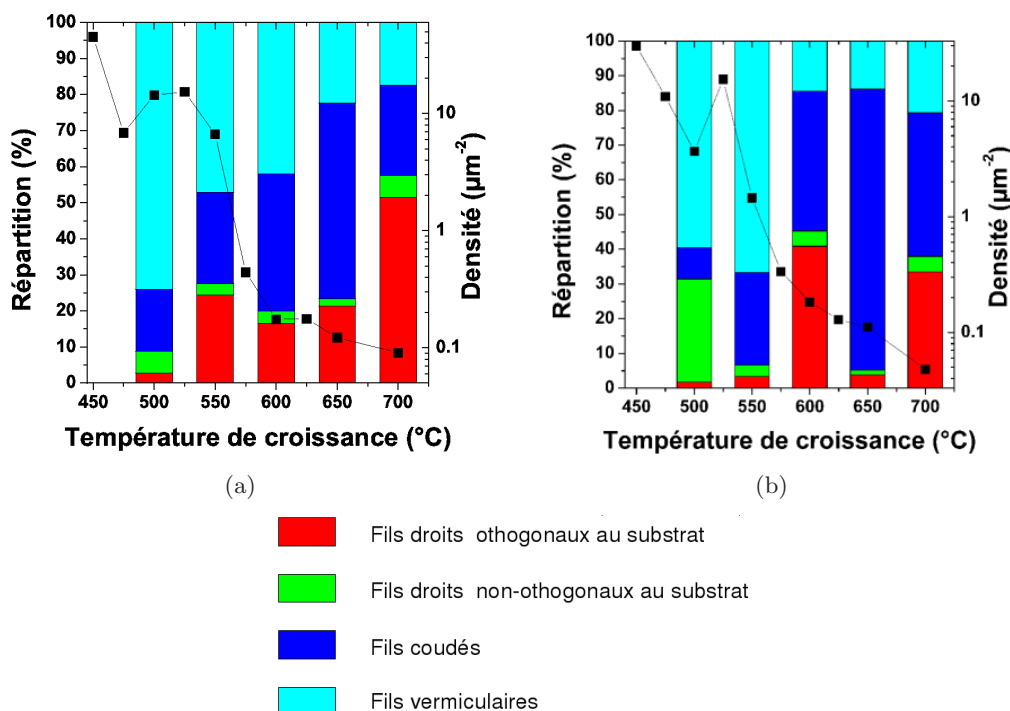
telettes Au/Si. Le problème est qu'il est difficile d'appréhender le phénomène par une approche basée sur le modèle du mûrissement d'Ostwald, dans la mesure où les refroidissements entre la température de recuit ( $850^\circ\text{C}$ ) et la température de croissance (comprise entre  $450$  et  $650^\circ\text{C}$ ) n'est pas le même d'un échantillon à l'autre. En outre, la croissance potentielle de structures peut être influencée par le dépôt non catalysé de silicium à la surface du substrat.

Les figures montrent également une diminution de la part relative des fils droits non orthogonaux au substrat. Ces fils sont pour la plupart des fils de faible diamètre, dont la direction de croissance n'appartient pas à l'ensemble des directions équivalentes  $\langle 111 \rangle$  (cf. §. 2.3.2.2). La disparition de tels fils peut être attribuée à la disparition des gouttelettes Au/Si de faible taille



du fait d'une coalescence accrue des gouttelettes à haute température, ou alors, à un blocage thermodynamique de la croissance des fils de faibles diamètres (cf. §. 3.1). Le nombre de fils de faibles diamètre diminuant, il en résulte une diminution des fils droits non orthogonaux au substrat. Il est également envisageable que des fils droits non orthogonaux passent, à plus haute température de croissance, dans la catégorie des fils coudés.

La part des fils droits orthogonaux augmentent globalement avec la température. La part des fils coudés évolue globalement en sens inverse.



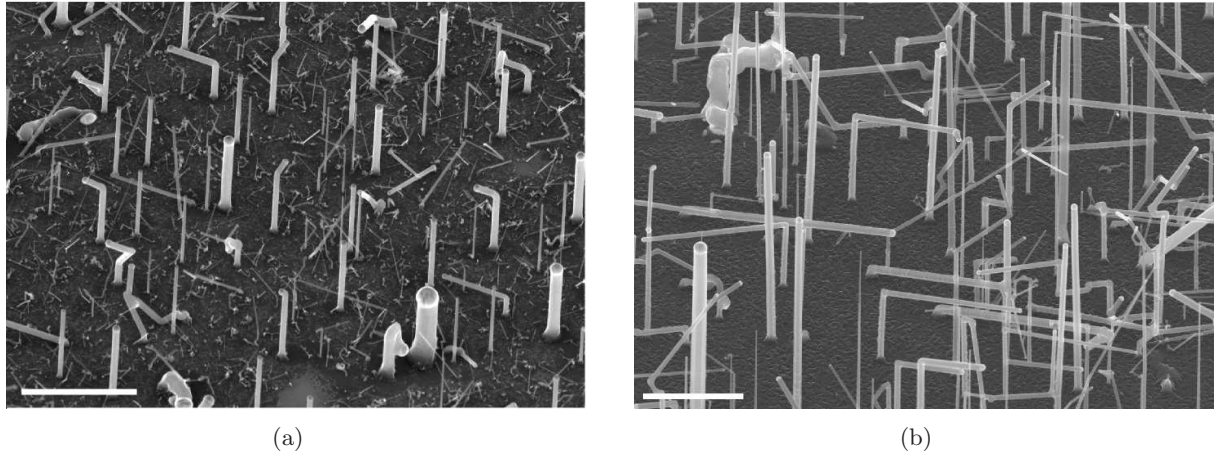
**Fig. 2.30:** Densité de nanofils à la surface du substrat Si(111) et répartition des différentes familles en fonction de la température du dépôt, pour une durée de croissance de 30 min. (a)  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar ; (b)  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar.

### Débit du gaz réactif

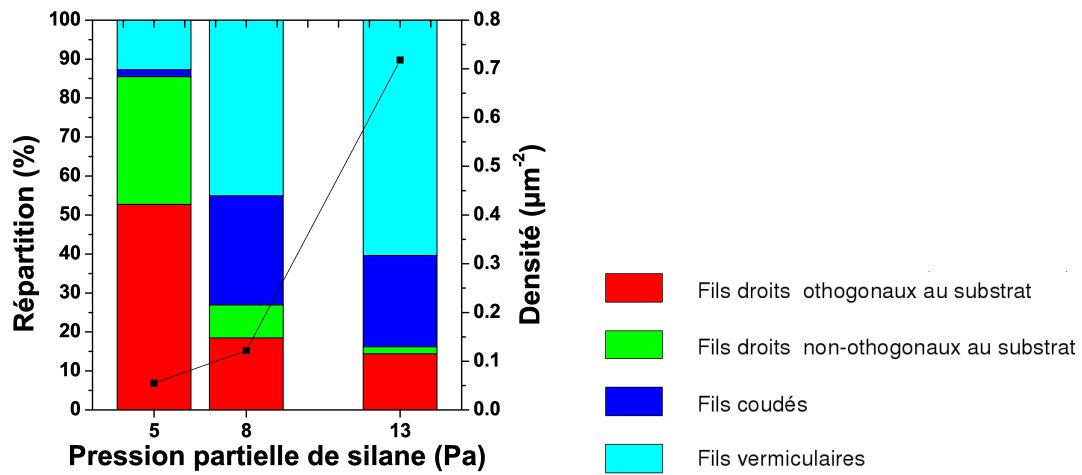
La figure 2.32 montre la répartition des familles de fils et la densité totale des nanofils à la surface du substrat pour une durée de dépôt de 15 min, à 650 °C, en fonction du  $D_{SiH_4}^V$ .

La part de fils vermiculaires augmente avec le débit de silane, mais également leur nombre absolu (cf. figure 2.33), ce qui explique l'augmentation de la densité totale.

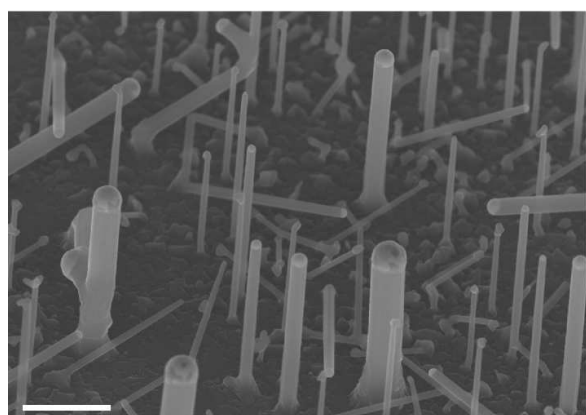
La proportion des fils coudés augmentent également avec le débit du volume gazeux, au détriment des fils droits (orthogonaux ou non à la surface du substrat). (À cette température (650 °C), les fils droits non orthogonaux ne sont pas des fils de faible diamètre, mais des fils orientés selon des directions  $\langle 111 \rangle$  équivalentes, non orthogonales au substrat - cf. figure 2.33.)



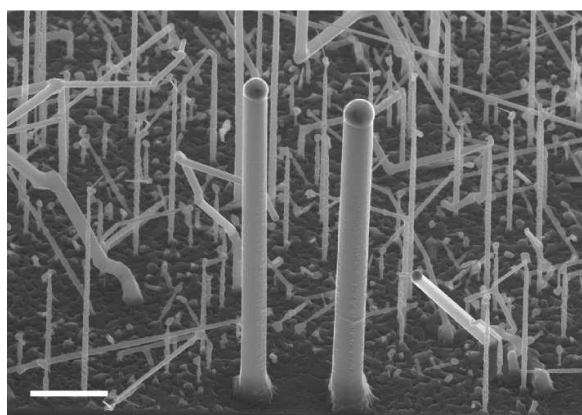
**Fig. 2.31:** Photographies MEB de nanofils obtenus, sous  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $\tau_d = 30$  min, (a) 500 °C (échelle = 2  $\mu\text{m}$ ) et (b) 650 °C (échelle = 4  $\mu\text{m}$ ). Les échantillons réalisés à basse température présentent un grand nombre de fils vermiculaires non présents à haute température ( $T_C \geq 575$  °C.)



**Fig. 2.32:** Densité de nanofils à la surface du substrat Si(111) et répartition des différentes familles en fonction de la pression partielle de silane.



(a)



(b)

**Fig. 2.33:** Photographies MEB de nanofils obtenus à 650 °C, 15 min, sous (a)  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar (échelle = 1  $\mu\text{m}$ ); (b) 0.13 mbar (échelle = 2  $\mu\text{m}$ ).

---

## Résumé

Nous résumons les tendances observées pour chacune des catégories de fils.

### *Fils Vermiculaires.*

- Quand  $T_C$  et  $P_{SiH_4}$  sont **constantes**, et  $\tau_d$  **augmente** alors **la part des NFs vermiculaires diminue**.
  1. Soit parce que, pour des durées de dépôt trop courtes, du fait de la petite taille des objets, il est difficile de distinguer un fil vermiculaire des fils courts ;
  2. soit parce que, pour une plus longue durée de dépôt, un dépôt planaire restructure la surface de l'échantillon, rendant plus difficile la détection des structures vermiculaires, notamment des plus petites d'entre elles.
- Quand  $\tau_d$  et  $P_{SiH_4}$  sont **constantes**, et  $T_C$  **augmente** alors **la part des NFs vermiculaires diminue**.
  1. Soit, parce qu'une augmentation de la température rend plus difficile la formation de petites gouttelettes Au/Si qui peuvent être à l'origine des structures vermiculaires. ;
  2. soit, parce qu'à haute température, la croissance planaire non catalysée est augmentée, restructurant la surface, et rendant plus difficile la détection des structures vermiculaires les plus petites.
- Quand  $T_C$  et  $\tau_d$  sont **constantes**, et  $P_{SiH_4}$  **augmente** alors **la part des NFs vermiculaires augmente**. Si les fils vermiculaires sont initiés par des catalyseurs de faible taille, alors il se peut qu'un mécanisme impliquant l'existence d'un rayon critique, tel qu'expliqué au chapitre 3, intervienne.

### *Nanofils coudés*

- Quand  $T_C$  et  $P_{SiH_4}$  sont **constantes**, et  $\tau_d$  **augmente**, alors **la part des fils coudés augmente**. Plus la croissance est longue, plus la chance qu'une perturbation survienne et modifie la croissance est augmentée.
- Quand  $\tau_d$  et  $P_{SiH_4}$  sont **constantes**, et  $T_C$  **augmente**, alors la part de fils coudés tend à diminuer. Cette tendance peut être due au fait qu'à haute température, les nanofils sont de plus gros diamètre. Et si ce sont bien des gradients de températures qui sont à l'origine de l'apparition des coudes(cf. § 2.3.2.3), il faut que les variations spatiales de température soit suffisamment grandes devant le diamètre des fils pour avoir une incidence sur les vitesses de cristallisation des différents plans, à l'origine de l'apparition des changements de croissance.
- $T_C$  et  $\tau_d$  sont **constantes**, et  $P_{SiH_4}$  **augmente**, alors la part des nanofils coudés augmente. Est-ce qu'au delà d'une certaine vitesse de croissance, l'interface liquide-solide, en perpétuelle reconstruction, est rendue instable, avec pour conséquence l'apparition de défauts cristallins ou une croissance accrue sur une autre plan, induisant un changement de direction ?

### *Nanofils droits*

- Quand  $T_C$  et  $P_{SiH_4}$  sont **constantes**, et  $\tau_d$  **augmente**, alors les parts des fils orthogonaux et non orthogonaux au substrat diminue au cours du temps, à l'avantage de la part des fils coudés : plus la croissance est longue, plus la chance qu'une perturbation survienne et modifie la croissance est augmentée.
- Quand  $\tau_d$  et  $P_{SiH_4}$  sont **constantes**, et  $T_C$  **augmente**, alors :

- la **part des fils orthogonaux au substrat tend à augmenter** à l'inverse des fils coudés (cf. supra)
- la **part des fils non orthogonaux diminue** :
  1. soit par disparition des catalyseurs de faibles diamètres habituellement à l'origine des fils dont les directions de croissance ne sont pas perpendiculaires au substrat ;
  2. soit par formation de coudes, de la même façon que pour les fils orthogonaux au substrat.
- Quand  $T_C$  et  $\tau_d$  sont **constantes**, et  $P_{SiH_4}$  **augmente**, alors les **parts de nanofils droits orthogonaux et non-orthogonaux diminuent**, sans doute par la formation de coudes à plus forte vitesse de croissance.

**Retenons ces tendances générales : quand la durée de dépôt,  $\tau_d$ , ou la pression partielle de silane,  $P_{SiH_4}$ , augmentent, les parts des nanofils vermiculaires et des fils coudés augmentent, celles des fils droits, orthogonaux ou non au substrat, diminuent. Quand la température de croissance,  $T_C$ , augmente, les parts des fils vermiculaires, des fils coudés, et des fils droits non orthogonaux au substrat diminuent, celle des fils droits orthogonaux au substrat augmente.**

En conclusion, les paramètres de croissance agissent directement sur la morphologie des nanofils obtenus à partir d'or démouillé en renforçant la prédominance de certaines catégories de fils par rapport à d'autres. Néanmoins les observations et quantifications établies ci-dessus l'ont été pour des fils de longueurs différentes, des vitesses de croissance différentes et des diamètres différents. Une approche plus précise consisterait, peut-être, à calculer un taux de coudes par unité de longueur. Pour cela, il faudrait prendre aléatoirement  $N$  fils de même diamètre, pour une température donnée et une pression partielle donnée, compter le nombre de coudes par fil, diviser par la longueur du fil, faire la moyenne sur  $N$  fils. Pour autant, estimer la longueur d'un fil présentant un ou plusieurs coudes n'est pas aisé, comme expliqué au paragraphe 2.4.1, c'est pourquoi nous n'avons pu mener une telle étude.

## 2.4 Cinétique de croissance

### 2.4.1 Problématique. Que mesure-t-on ?

Comme vu au paragraphe précédent, la morphologie de l'ensemble des fils est fonction des conditions de croissance. Dès lors qu'il s'agit de mesurer la longueur (et le diamètre) des NFs observés sous MEB, il se pose la question de savoir ce que l'on peut mesurer. Il n'est en effet pas toujours possible de connaître la longueur réelle des fils observés si ceux-ci coudent une ou plusieurs fois, ou même, si l'axe des fils forme avec le plan focal d'observation, un angle qui nous est inconnu. C'est pourquoi nous avons décidé de ne prendre en compte que les fils droits, perpendiculaires au substrat Si (111), présentant encore le catalyseur à leur extrémité.

Les échantillons (substrat Si (111)) sont clivés et observés en incidence rasante le long du bord. Nous prenons en considération les fils verticaux situés dans le plan focal. Des clichés successifs sont pris en translatant la position d'observation le long du bord. Les fils ainsi photographiés sont mesurés de leur base à celle de la particule métallique. Le diamètre est pris à mi-hauteur.

Dans la suite nous utiliserons les notations suivantes :

- $L$  : longueur d'un fil ;
- $V_{app}$  : vitesse apparente de croissance, définie comme le rapport  $L/\tau_d$ , où  $\tau_d$  est la durée du dépôt ;
- $V_{eff}$  : vitesse effective de croissance, définie comme le rapport  $L/(\tau_d - t_0)$ , où  $t_0$  est l'instant auquel le fil se met à croître.

### 2.4.2 Dépendance de la vitesse de croissance avec la taille de la goutte

Dans cette section, nous nous posons la question de savoir si la vitesse de croissance des NFs Si dépend de la taille de la gouttelette Au/Si. Pour y répondre, nous allons représenter les longueurs des fils (mesurées selon la méthode présentée ci-avant) en fonction de leur diamètre. Pour ce faire, des croissances sont réalisées à des températures comprises entre 450 °C et 600 °C, pour des durées de dépôt comprises entre 5 et 30 minutes, et sous des pressions partielles de silane de 0.05, 0.08 et 0.13 mbar.

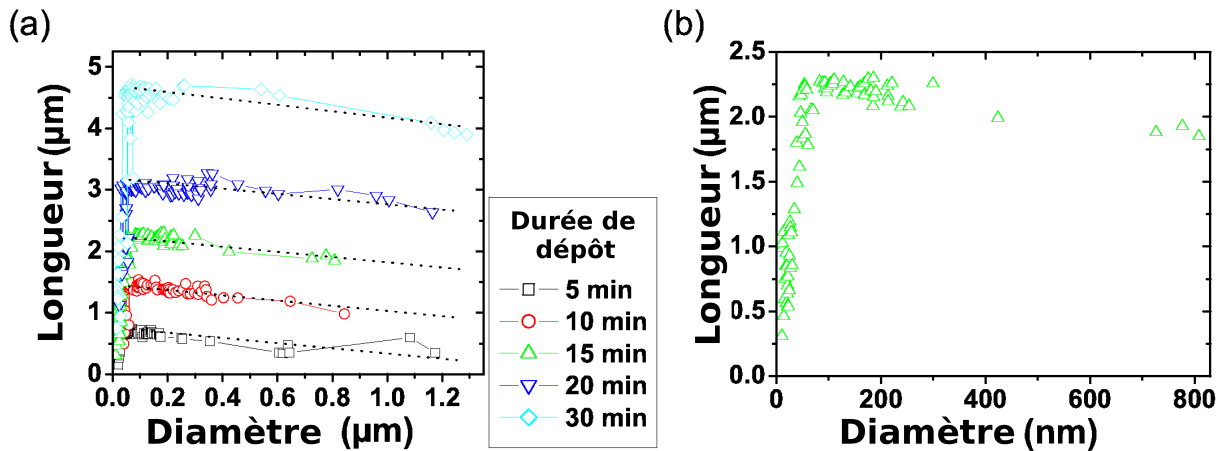
Les courbes expérimentales obtenues sont données en annexe. Au paragraphe A.1), les figures A.1, A.2 et A.3 représentent la longueur des fils de silicium en fonction de leur diamètre pour quatre températures de croissance (500, 550, 600 et 650 °C) et trois pressions partielles de silane, respectivement de 0.05, 0.08 et 0.13 mbar. La durée du dépôt,  $\tau_d$ , était fixée à quinze minutes.

Les figures A.4, A.5, situées en annexe A.2, représentent la longueur des fils de silicium en fonction de leur diamètre pour cinq durées de dépôts différentes (5, 10, 15, 20, 30 min) à deux températures de dépôt (500 °C et 650 °C, respectivement) et sous une pression partielle de silane de 0.13 mbar. La figure A.6 représente la même chose pour  $T_C = 650$  °C et  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar.

La figure 2.34. résume les résultats observés. Hormis l'unique cas ( $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar ; 500 °C ;  $\tau_d = 15$  min), le profil des longueurs des NFs de Si en fonction de leur diamètre se caractérise comme suit :

- il existe un diamètre,  $d_0$ , tel que  $L$ , donc  $V_{app}$ , est maximale.
- pour  $d \leq d_0$ ,  $L$  (donc  $V_{app}$ ) croît lorsque  $d$  croît ;
- pour  $d \geq d_0$ ,  $L$  (donc  $V_{app}$ ) décroît lorsque  $d$  croît.

$d_0$  est compris entre 60 et 120 nm.



**Fig. 2.34:** Longeur des nanofils,  $L$ , vs. diamètre des nanofils,  $d$ , pour des croissances menées à 500 °C, sous  $P_{SiH_4}=0.13$  mbar, et différents durées de dépôt : 5, 10, 15, 20 et 30 min. b. Zoom sur la courbe correspondant à un dépôt de 15 minutes. Il existe un diamètre  $d_0$  tel que, pour  $d \leq d_0$ ,  $L$  croît quand  $d$  croît, et décroît au-delà.

### 2.4.2.1 Explication et modélisation

Nous discutons ici nos résultats au regard de ceux présentés par les différents groupes depuis les années 1960 jusqu'à aujourd'hui.

#### Introduction

Les avis et résultats donnés dans la littérature, au sujet de la dépendance (ou non) de la vitesse de croissance des NFs par CVD-VLS, en fonction du diamètre sont contradictoires. Ils le sont d'autant plus que les différentes équipes qui se sont attachées à ce point, ont des conditions expérimentales variées, à la fois en termes de nature des précurseurs gazeux, de celle des gaz vecteurs, de pressions totales, de pressions partielles, de gammes de diamètres étudiés. Les tableaux F.1, F.2 et F.3, placés page 194 et suivantes, résument les différentes conditions opératoires des auteurs considérés. Nos conditions expérimentales sont résumées dans le tableau F.4, page 197.

L'identification de l'étape limitante (au sens cinétique) dans le procédé de croissance CVD-VLS est également une question essentielle, intimement liée à la problématique de la dépendance de la cinétique de croissance avec le diamètre. Là aussi, il n'y a pas consensus.

#### Dépendance vis-à-vis du diamètre.

D'un côté, Kodambaka et al. [138], par des observations *in situ*, et des diamètres compris entre 50 et 150 nm, ont montré qu'en UHV-CVD avec le disilane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  comme précurseur et l'or comme catalyseur, la vitesse de croissance des NFs de Si ne dépendait pas de la taille de la goutte, ce qui les a amenés à conclure que l'étape limitante de la croissance des NFs de Si dans le cas de la CVD-VLS, était l'adsorption dissociative du précurseur à la surface de la gouttelette de catalyseur Au/Si. D'autres équipes [139, 140], à partir d'observation post-croissance, et considérant qu'il existe une durée d'incubation et/ou de nucléation, pouvant dépendre de la taille des particules, considèrent que, la vitesse effective est indépendante du diamètre, bien que la vitesse apparente semble en dépendre.

D'autres, au contraire, toujours à partir d'observations post-croissance, relèvent une dépendance de  $V$  avec la taille de la gouttelette Au/Si. Mais là encore les résultats, d'une équipe à l'autre, semblent se contredire :

- soit  $V$  croît lorsque  $d$  croît : Givargizov [141, 40], Kikkawa et al. [142].
- soit  $V$  croît puis décroît lorsque  $d$  croît : J. Weyher [143], Nebol'sin et al. [144].

#### Étape limitante

Décomposons la VLS en quatre étapes :

1. la diffusion en phase gazeuse du précurseur jusqu'à la goutte ;
2. l'incorporation (qui comprend l'adsorption et la décomposition du gaz précurseur) ;
3. l'étape de diffusion (du silicium au travers de la goutte) ;
4. l'étape de cristallisation (menant à la croissance du nanofil à l'interface liquide-solide).

Les auteurs, spécialement dans les années 1970, ont tenté d'identifier laquelle de ces étapes pouvait être l'étape limitante [145, 143, 141, 40].

- L'étape (1) n'est jamais considérée comme étant limitante. En effet, les coefficients de diffusion en phase gazeuse suivent habituellement une loi de puissance  $D = D_0(T/T_0)^n(P/P_0)^n$



et la vitesse de croissance devrait suivre cette loi [40, 43], ce qui n'est jamais observé dans la littérature, ni dans la présente étude, où les vitesses de croissance sont activées thermiquement selon une loi d'Arrhénius (cf. §. 2.4.4).

- L'étape (2) est jugée être l'étape limitante par :
  - Bootsma et Gassen [145], s'appuyant sur le fait qu'une augmentation de pression partielle implique une augmentation de la vitesse de croissance ;
  - Kodambaka et al. [138].
  - Kikkawa et al. [142]<sup>6</sup>
- la (3) est limitante pour Weyher [143] qui juge que la diminution de la vitesse de croissance pour les fils de plus gros diamètre devrait être due à une longueur de diffusion plus importante dans le cas des gouttelettes de plus grand diamètre. Pourtant les vitesses de croissance présentées semblent incompatibles avec les vitesses de diffusion dans les gouttelettes liquides. En effet, comme mentionné par Givargizov [146], un régime diffusif dans un milieu opère pour des longueurs de diffusion caractéristiques  $L$  telles que  $L \geq D_L/V$ , où  $D_L$  est le coefficient de diffusion dans le milieu et  $V$  la vitesse (moyenne) de diffusion dans le milieu, mais aussi la vitesse de croissance du nanofil<sup>7</sup>. Dans notre cas où  $V \leq 50 \mu\text{m.h}^{-1}$  et en prenant l'ordre de grandeur typique des coefficients de diffusion dans les liquides ( $10^{-4} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) [146],  $L \geq 1.2 \text{ cm}$ , donc pour des longueurs bien supérieures à celle des diamètres de gouttes mis en jeu. En d'autres termes, dans notre cas, la diffusion n'est probablement pas l'étape cinétiquement déterminante de la croissance des nanofils de silicium.
- (4) limitante : Givargizov, qui s'appuyait sur la différences de vitesse de croissance selon le plan de cristallisation.

En conclusion, il semblerait que seules deux étapes puissent être limitantes : l'incorporation de silicium dans la gouttelette au niveau de l'interface vapeur-liquide, et la cristallisation du silicium à l'interface liquide-solide. Choisir laquelle des deux est limitante n'est pas forcément une question judicieuse, d'autant que, comme le soulignent V. Schmidt et al. [147], la question de savoir si l'hypothèse de l'existence d'une étape limitante est valable, n'a jamais été posée. En outre, toujours selon Schmidt et al., la question de savoir quelle est l'étape limitante ne rend pas compte de toute la complexité du problème, puisque cette question est généralement posée indépendamment de l'influence des paramètres de croissance (pression partielle des précurseurs, température). Or, comme Schmidt et al. le précisent, on ne saurait exclure *a priori* que sur l'intervalle d'un des paramètres, une des étapes soit limitante, alors que pour un autre intervalle l'autre le soit. De plus, rechercher une étape indépendante, c'est considérer implicitement les étapes de la VLS comme des processus indépendants. Comme l'indiquent Schmidt et al., cette hypothèse est probablement injustifiée, puisque les taux d'incorporation et de cristallisation dépendent probablement du potentiel chimique du silicium dans la gouttelette. C'est l'hypothèse fondamentale de l'approche de Schmidt et al., qui présuppose un contrôle thermodynamique des cinétiques. Dans le cas où les taux d'incorporation et de cristallisation dépendent du potentiel chimique du silicium dans la gouttelette, les deux processus sont couplés l'un à l'autre par ce potentiel chimique. Dans le régime stationnaire, où la quantité de matière entrante est égale à celle sortante, le potentiel chimique du silicium de la goutte a besoin de s'ajuster de sorte que les taux d'incorporation de silicium et de cristallisation du silicium s'égalisent. Par conséquent,

<sup>6</sup>Kikkawa et al., qui considèrent que l'étape limitante est la dissociation du silane, modélisent leurs résultats en partant de la relation donnée par Givargizov. Or dans l'approche de Givargizov, cette dernière relation est valable dans le cas où c'est la cristallisation à l'interface liquide solide qui est l'étape cinétiquement déterminante [141]...

<sup>7</sup>Dans l'hypothèse où la diffusion dans la goutte est l'étape cinétiquement déterminante, on a  $V_{\text{croissance}} \simeq V$ .

on est souvent face à une situation où c'est le couplage de l'incorporation et de la cristallisation qui détermine la vitesse de croissance plutôt qu'une étape limitante.

Ainsi, en considérant l'incorporation de silicium à la surface de la gouttelette, la cristallisation à l'interface liquide-solide, et l'effet Gibbs-Thomson, Schmidt et al. établissent un modèle montrant la dépendance avec le diamètre des fils de la vitesse de croissance des fils à l'état stationnaire. Ce modèle montre que la dépendance de la vitesse avec le diamètre n'est pas déterminée uniquement par les constantes du matériau, comme attendu à partir de l'effet Gibbs-Thomson, mais qu'elle est également déterminée par les dérivées des vitesses d'incorporation et de cristallisation par rapport à la sursaturation du silicium de la goutte par rapport au fil. Les différents cas de dépendance ou d'indépendance relevée dans la littérature correspondent alors à certains cas limites de leur modèle. Ce modèle est présenté et discuté en annexe (cf. Annexe C).

### Discussions

D'après les figures A.1 à A.6, on peut décrire le profil de vitesses apparentes en fonction du diamètre comme suit :

1. existence d'un diamètre,  $d_0$ , pour lequel  $V_{app}$  est maximale ( $V_{max}$ ) ;
2. pour  $d \leq d_0$ ,  $V_{app}$  croît quand  $d$  croît ;
3. pour  $d \geq d_0$ ,  $V_{app}$  décroît quand  $d$  croît.

À partir du graphe 2.34, il est possible d'extraire les courbes  $L(d)$  vs  $\tau_d$ <sup>8</sup>. La figure 2.35 représente la longueur des nanofils de Si en fonction de la durée de dépôt. Quatre diamètres sont considérés : 10, 110, 250 et 610 nm. Pour l'intervalle de durées de dépôt investiguées,  $L$  est clairement linéaire avec la durée de dépôt, et peut s'exprimer comme :

$$\begin{aligned} L(d, \tau_d) &= V(d) \times \tau_d - L_0(d) \\ &= V(d) \times (\tau_d - t_0(d)) \end{aligned} \quad (2.3)$$

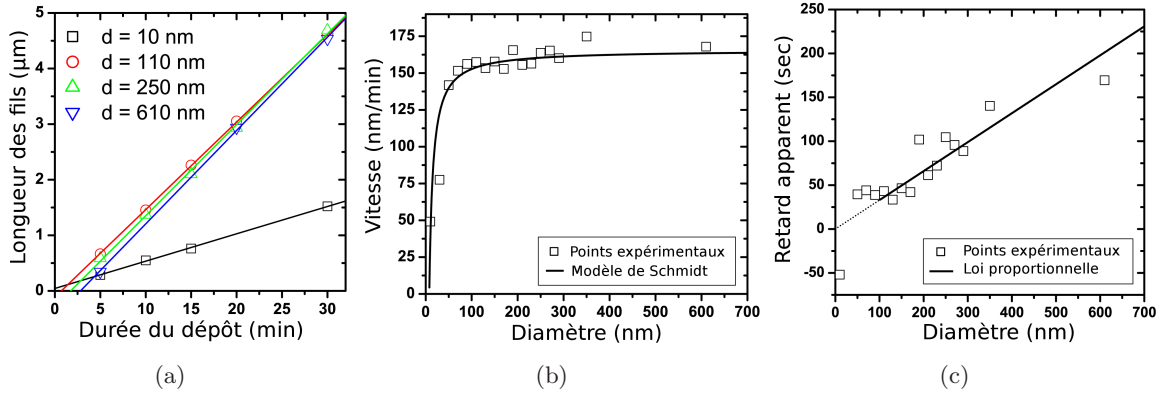
où  $\tau_d$  est la durée du dépôt,  $V(d)$  la vitesse de croissance à l'état stationnaire, et  $t_0(d)$  un retard apparent à la croissance. Sur les figures 2.35.b. et c., sont représentées la vitesse de croissance et le retard apparent à la croissance, extraits des données de la figure 2.34, en fonction du diamètre. Clairement,  $V$  et  $t_0$  sont des fonctions croissantes du diamètre.

Partant du résultat de Schmidt et al. [147], la dépendance entre la vitesse de croissance et le diamètre des fils peut s'exprimer comme suit :

$$V(d) = V_0 + \Gamma \times \frac{V_{m,Si} \sigma_{Si}}{d} \quad (2.4)$$

$V_0$  est la vitesse de croissance à l'état stationnaire atteinte lorsque le diamètre des fils est pris comme infini. Le second terme du membre de droite de l'équation 2.4 provient de l'effet Gibbs-Thomson et est modulé par une quantité,  $\Gamma$ , qui rend compte du couplage entre l'incorporation du silicium à la surface de la goutte et à sa cristallisation à l'interface liquide-solide. Le signe de  $\Gamma$  impose le sens de variation de  $V$  avec le diamètre. Si  $\Gamma$  est négatif (respectivement positif),  $V$  croît (respectivement décroît), quand le diamètre augmente.  $V_{m,Si}$  et  $\sigma_{Si}$  sont respectivement le volume molaire et l'énergie de surface du silicium cristallin. L'ajustement de

<sup>8</sup>D'un échantillon à l'autre, nous n'avons pas une gamme continue de diamètres. C'est pourquoi, nous moyennons les longueurs pour des intervalles contigus de diamètre de 20 nm : ]0,20 nm], ]20 nm, 40 nm], etc. Le diamètre considéré est alors le diamètre médiant de chaque intervalle, soit, 10 nm, 30 nm, etc.



**Fig. 2.35:** a. Longueur des nanofils de diamètre donné en fonction de la durée du dépôt. b. Vitesse de croissance des nanofils en fonction de leur diamètre. c. Retard apparent à la croissance. (Mêmes conditions de croissances que pour la figure 2.34.)

la courbe  $V(d)$  donne un bon accord avec le modèle cinétique de Schmidt, comme on peut le voir sur la figure 2.35.b, où les paramètres d'ajustement valent :  $V_0 = 166 \pm 4$  nm/min,  $\Gamma = -0.043 \pm 0.005$  nm.min<sup>-1</sup>.mol.J<sup>-1</sup>.

La figure 2.35.c est sans doute caractéristique d'un retard à la croissance, qui dépend du diamètre. Nous excluons la possibilité que la dépendance de la longueur du nanofil avec le diamètre provienne de la fin de la croissance des fils. En effet, nous avons estimé la variation de longueur du fil dans le cas idéal où tout le silicium de la gouttelette précipiterait sur le fil après arrêt de l'introduction de silane dans la chambre de réaction. Les gouttelettes sont supposées hémisphériques, les volumes molaires de l'or et du silicium dans la phase liquide sont pris comme égaux. Avec ces approximations, le changement de longueur dû à la précipitation du silicium à la base de la goutte de diamètre  $d$ , vaut :  $\Delta h \approx \frac{x_{Si}}{3} \times d$ . Avec une composition typique en Si de la goutte AuSi,  $x_{Si}$ , inférieure à 30 %, la variation de longueur est d'environ  $0.1 \times d$ . Cet effet, s'il existe, reste donc assez limité et ne suffirait pas à expliquer le profil des courbes  $L(d)$ .

Un modèle grossier de retard à la croissance consisterait à considérer une durée mise par la goutte pour atteindre la concentration en silicium nécessaire pour que la cristallisation du silicium commence. Considérons une gouttelette en sortie du recuit. Dans le cas idéal, cette gouttelette est en équilibre avec le substrat de silicium. Le silane est introduit dans le réacteur. Du silicium pénètre dans la goutte, du fait de la décomposition du silane à sa surface. En première approximation, où la goutte est considérée comme hémisphérique avec un volume quasi-constant lorsqu'elle incorpore du silicium, on montre que la variation de la concentration en Si de la gouttelette obéit à la relation suivante :

$$\delta c_{Si} \simeq \phi_{vl} \times \frac{6}{d} \times \delta t \quad (2.5)$$

où  $\phi_{vl}$  est le flux de Si dans la gouttelette de diamètre  $d$ , à l'interface vapeur-liquide. Si le flux est indépendant du diamètre, on peut déduire de la relation 2.5 que plus la goutte est grosse, plus la variation de concentration pendant  $\delta t$  est petite. Autrement dit, une grosse gouttelette prend davantage de temps à se remplir en silicium qu'une petite. De telles considérations d'échelle ont été reportées, de manière différentes dans [138, 148]. Bien sûr, pendant la « phase de remplissage » en silicium, non seulement le volume de la gouttelette mais aussi sa forme peuvent changer, avec pour conséquence une expression différente de la variation de la concentration de silicium dans la goutte d'Au/Si, laquelle ne serait pas simplement inversement proportionnel au

diamètre. Gardons également à l'esprit que ces calculs négligent des effets dus à la taille sur la composition de la gouttelette d'Au/Si. Sur la figure 2.35.c,  $t_0(d)$  est linéarisé proportionnellement au diamètre. Pour les petits diamètres, les points expérimentaux s'écartent de la relation proportionnelle utilisée, probablement du fait d'un effet de taille. Cet écart est indiqué sur la figure 2.35.c par des pointillés.

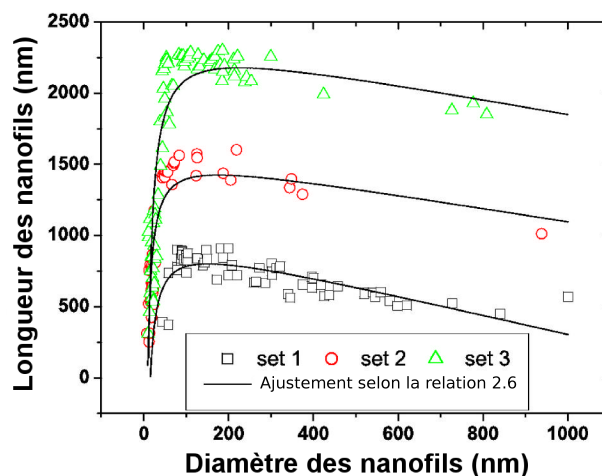
En outre, la vitesse de croissance des fils est souvent considérée comme constante au cours du temps, ce qui n'est pas nécessairement vrai. Comme décrit au §.2.3.3, les fils ont une base pyramidale. Selon, Li et al. [131], l'existence de cette base pyramidale est due au changement de l'angle de contact entre la goutte d'Au/Si et son support, lorsque la force motrice de croissance (respectivement la variation de l'enthalpie libre de cristallisation) atteint son maximum (respectivement son minimum). Ce changement de force motrice pourrait impliquer une augmentation de la vitesse de croissance lors des premiers instants de la croissance, ce dont le retard apparent rendrait compte.

Considérant le retard à la croissance, nous proposons un modèle semi-empirique en ajoutant la dimension temporelle au modèle stationnaire de Schmidt. Selon l'argument basé sur des considérations géométriques, présenté plus tôt, le retard est pris, en première approximation, proportionnel au diamètre du nanofil. Par conséquent, l'équation 2.3 donnant l'expression de la longueur des nanofils peut être réécrite comme suit :

$$L(\tau_d, d) = \left( V_0 + \Gamma \times \frac{V_{m, Si} \sigma_{Si}}{d} \right) \times (\tau_d - k \times d) \quad (2.6)$$

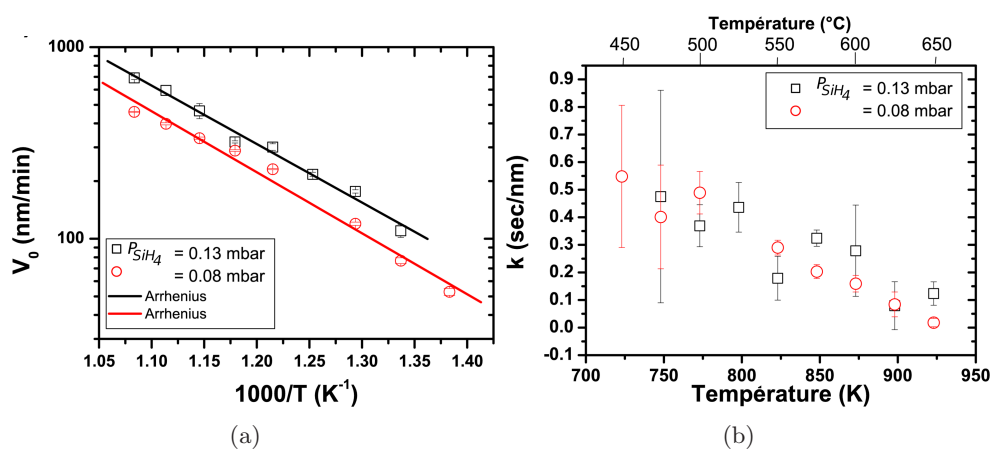
Les courbes expérimentales sont ajustées avec cette expression, où,  $V_0$ ,  $\Gamma$  et  $k$  sont les paramètres ajustables. Il y a bon accord entre le modèle et les données expérimentales, comme on peut le voir sur la figure 2.36, où ont été considérés trois nuages de points expérimentaux, correspondants à des nanofils obtenus à  $T = 600^\circ \text{C}$ , pour  $\tau = 15$  minutes et  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar (ensemble 1),  $T = 450^\circ \text{C}$ , pour  $\tau = 30$  minutes et  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar, et  $T = 500^\circ \text{C}$  (ensemble 2), pour  $\tau = 15$  minutes et  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar (ensemble 3). Pour les petits diamètres, le comportement décrit par Schmidt prédomine, alors que pour les diamètres les plus grands, le retard à la croissance devient significatif, pour atteindre, par exemple, 1 minute pour les conditions 1 et un fil de diamètre de 100 nm. Les données semblent sous-estimées autour de 100 nm. Cela peut être dû au modèle proportionnel du retard avec le diamètre, qui n'est pas vérifié pour les fils les plus fins.

Nous avons étudié l'évolution des paramètres d'ajustement en fonction de la température. Pour les mêmes  $P_{SiH_4}$  et  $T$ , mais pour des durées de dépôt différentes, les résultats sont cohérents. Par exemple, à  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, and  $T = 500^\circ \text{C}$ ,  $k = 0.27 \pm 0.08$  sec/nm,  $\Gamma = -6.4 \times 10^{-2} \pm 0.8 \times 10^{-2}$  nm.min<sup>-1</sup>.mol.J<sup>-1</sup>,  $V_0 = 169 \pm 6$  nm/min. L'évolution des paramètres d'ajustement avec la température est donnée sur la figure 2.37 pour deux pressions partielles de silane. Deux résultats principaux peuvent être extraits de ces graphes. D'abord, la vitesse de croissance stationnaire est thermiquement activée selon une loi d'Arrhénius, avec une énergie d'activation d'environ 60 kJ.mol<sup>-1</sup> ( $59 \pm 3$  kJ.mol<sup>-1</sup> sous  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, et  $62 \pm 3$  kJ.mol<sup>-1</sup> sous  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar). L'activation thermique de la croissance sera discutée plus loin (cf. § 2.4.4). Quant au facteur de retard,  $k$ , il décroît avec la température. En ce qui concerne  $\Gamma$ , aucune dépendance évidente avec la température n'a été relevée. Néanmoins,  $\Gamma$  est toujours négatif et compris entre -0.54 and -0.02 nm.min<sup>-1</sup>.mol.J<sup>-1</sup>. Dans la théorie de Schmidt,  $\gamma$  dépend des dérivées des taux d'incorporation du silicium à la surface de la goutte et de cristallisation à l'interface liquide solide, par rapport à la différence de potentiel chimique du silicium dans le liquide et dans le fil. La dépendance de ces paramètres avec la température n'est pas facile à prévoir. En outre, la précision de l'ajustement pour  $\Gamma$  est vraisemblablement



**Fig. 2.36:** Trois ensembles de données expérimentales ajustées par l'expression 2.6. L'ensemble 1 (carrés noirs) correspond à des nanofils obtenus à  $T = 600$  °C,  $\tau_d = 15$  min,  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar. L'ensemble 2 (cercles rouges) correspond à des nanofils obtenus à  $T = 450$  °C,  $\tau_d = 30$  min,  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar. L'ensemble 3 (triangles verts) correspond à des nanofils obtenus à  $T = 500$  °C,  $\tau_d = 15$  min,  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar. Les paramètres d'ajustement obtenus valent respectivement :  $V_0 = 67 - 53 - 161$  nm.min $^{-1}$ ,  $k = 10.16 - 9.13 - 3.38 \times 10^{-3}$  min.nm $^{-1}$  et  $\Gamma = -0.07 - -0.033 - -0.121$  nm.min $^{-1}$ .mol.J $^{-1}$  ( $V_{m,Si}\sigma_{Si} = 15 \times 10^3$  J.mol $^{-1}$ .nm [147].)

diminuée du fait de l'absence de fils de faibles diamètres à haute température de croissance.



**Fig. 2.37:** Évolution des paramètres d'ajustement en fonction de la température

### 2.4.2.2 Conclusion

En conclusion, la longueur des nanofils dépend de leur diamètre. À conditions de croissance données, pour des nanofils de diamètres inférieurs à 100 nm, la longueur des fils augmente quand leur diamètre augmente du fait d'une augmentation de la vitesse de croissance, pouvant s'expliquer par l'approche développée par Schmidt et al. Pour les diamètres plus larges ( $d > 100$  nm), la longueur des fils décroît quand le diamètre augmente, du fait d'un retard apparent à la croissance qui peut être dû soit à un temps d'incubation, soit à une augmentation de la vitesse de croissance dans les premiers instants de la croissance. Nous avons proposé un modèle semi-empirique, en prenant en compte l'approche développée par Schmidt et le retard à la croissance.

Cette approche donne un bon accord avec les données expérimentales. Pour les faibles diamètres, c'est le comportement selon Schmidt qui domine, alors que pour les fils de plus grands diamètres, c'est le retard à la croissance qui prévaut.

### 2.4.3 Longueur moyenne au cours du temps

Dans la précédente étude, nous avons regardé l'influence de la durée du dépôt lorsqu'on considérait la dépendance de la cinétique de croissance des fils avec leur diamètre. Pour des températures supérieures à 600 °C, la présence de fils de diamètres inférieurs à 100 nm chute drastiquement. Aussi convient-il de caractériser, en moyenne, la cinétique de croissance des fils.

Nous regardons ainsi d'abord la longueur moyenne des nanofils en fonction de la durée de dépôt, pour différentes températures de croissance et différentes pressions partielles de silane.

Les figures 2.38.a. et b. ont été obtenues pour  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar, à  $T_C = 500$  et  $650$  °C respectivement ; la figure 2.38.c. pour  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar, à  $T_C = 650$  °C ; les figures 2.38.d. et e. pour  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, à  $T_C = 500$  et  $650$  °C respectivement. La barre d'erreur représente l'écart-type à la moyenne obtenu pour chacune des conditions définies par le triplet  $(T_C, P_{SiH_4}, \tau_d)$ .

La longueur moyenne des nanofils est proportionnelle à la durée du dépôt, ce qui est cohérent avec les observations fournies au paragraphe 2.4.2.1 (voir figure 2.35.a)<sup>9</sup>. La vitesse moyenne de croissance des nanofils est donc constante au cours du temps. Seules les courbes obtenues à faible débit de silane ( $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar) montrent un retard à la croissance important (7 minutes et 6 secondes à 500 °C, 3 minutes et 30 secondes à 650 °C). Dans le cas des autres conditions, ce temps de retard, estimé à moins d'une minute, n'est pas significatif. (3 secondes pour  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar et  $T_C = 650$  °C ; 46 secondes pour  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar et  $T_C = 500$  °C ; 36 secondes pour  $P_{SiH_4} = 0.13$  et  $T_C = 650$  °C.)

Concernant le comportement à bas débit de silane, soit il s'agit d'une limite imposée par le débitmètre (débitmètre de 50 ml/min), soit d'un phénomène physique intrinsèque à la croissance des nanofils. Pour discriminer la première proposition de cette alternative, il faudrait mener la même expérience avec un débitmètre permettant une précision suffisante à bas débit. Néanmoins, le passage de 0.05 à 0.08 mbar se traduisant par une augmentation de la pression partielle du mélange gazeux d'un facteur 1.5 environ, il semble, à première vue, peu probable qu'il s'agisse d'un phénomène intrinsèque à la croissance, et c'est donc une limitation de l'équipement qui est à incriminer.

### 2.4.4 Cinétique en fonction de la température

Nous regardons ici l'impact de la température sur la vitesse de croissance moyenne des fils et du dépôt non catalysé s'opérant à la surface du substrat.

#### 2.4.4.1 Résultats expérimentaux

##### Croissance des fils

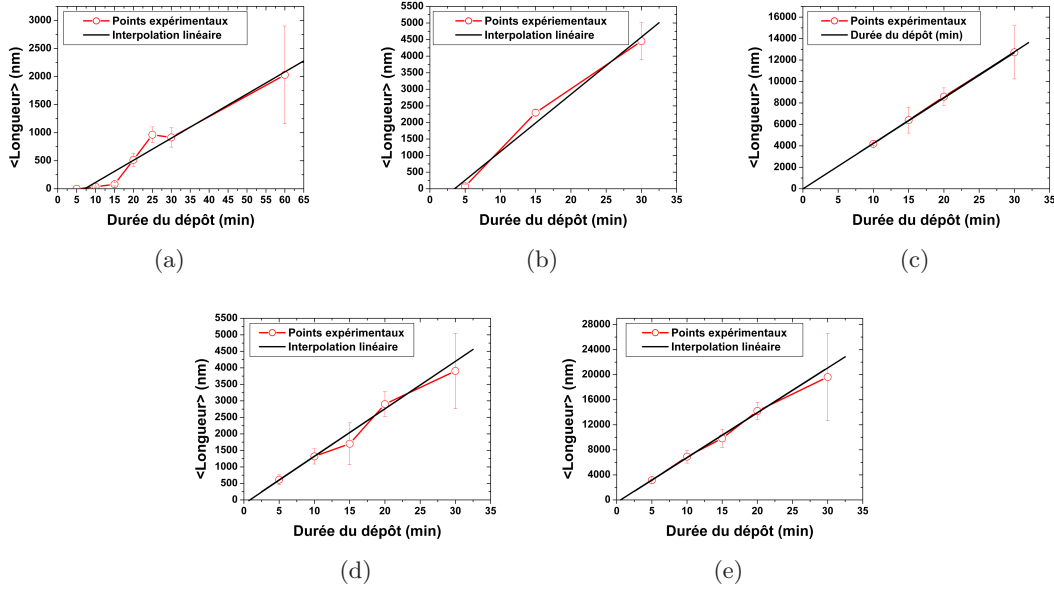
Ici nous regardons l'évolution de la vitesse de croissance des nanofils en fonction de la température, pour deux pressions partielles de silane : 0.08 et 0.13 mbar, sur une gamme de température de [450 °C - 750 °C].

---

<sup>9</sup>Pour chaque diamètre  $d$ , la longueur des fils,  $L_d$  est donnée par  $L(d) = V(d) \times \tau + t_0(d)$ . La longueur moyenne sur  $N$  fils,  $\bar{L}$ , vaut :  $\bar{L} = 1/N \times \sum_d (V(d) \times \tau + t_0(d)) = 1/N \times \tau \times \sum_d V(d) + 1/N \times \sum_d t_0(d) = \bar{V} \times \tau + \bar{t}_0$ .

---





**Fig. 2.38:** Longueur moyenne des nanofils en fonction de la durée du dépôt : (a)  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar,  $T_C = 500$  °C; (b)  $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar,  $T_C = 650$  °C; (c)  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $T_C = 500$  °C; (d)  $P_{SiH_4} = 0.13$ ,  $T_C = 500$  °C; (e)  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $T_C = 650$  °C

Chacune des croissances ici considérées a été réalisée pendant une durée de trente minutes. Après croissance les nanofils sont observés au MEB et leurs longueurs mesurées de la façon expliquée au paragraphe 2.4.1. D'après les mesures précédentes (cf. paragraphe 2.4.3) les retards à la croissance sont considérés comme étant inférieurs à la minute, la vitesse apparente moyenne,  $\langle V \rangle_{app}$ , est calculée en divisant la longueur moyenne obtenue pour chaque condition de croissance, par la durée du temps de dépôt. L'erreur ainsi commise, entre vitesse moyenne apparente et vitesse moyenne effective, est inférieure à 3,33 %<sup>10</sup>.

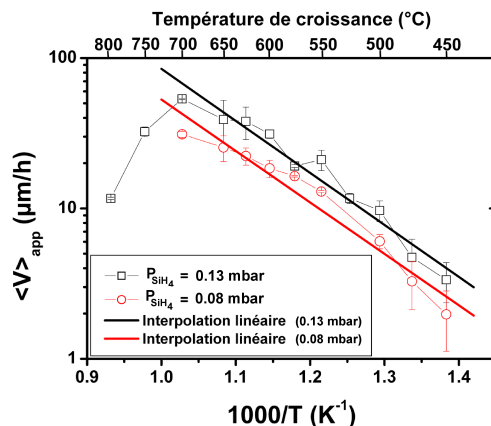
La figure 2.39 représente, en échelle logarithmique, les vitesses moyennes apparentes de croissance obtenues pour deux pressions partielles de silane (0.08 et 0.13 mbar), tout diamètre ayant été pris en compte, en fonction de l'inverse de la température absolue.

On note la présence de deux régimes de croissance. Un premier à basse température (450 et 700 °C), où la croissance est activée thermiquement, selon une loi d'Arrhénius s'écrivant :  $\langle V \rangle_{app} = K \times \exp(\frac{E_G}{R.T})$ , où  $E_G$  est l'énergie d'activation apparente de la croissance,  $R$  la constante des gaz parfaits. Les courbes telles qu'elles sont représentées, sont interpolées linéairement, afin d'en tirer  $E_G$ . Ce qui donne, pour  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar et  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $66.2 \pm 4.8$  et  $65.5 \pm 5.6$  kJ/mol, respectivement. Au-delà de 700 °C, on passe à un régime où la vitesse de croissance apparente de nanofils chute drastiquement, sans observation d'un régime diffusif intermédiaire. La figure 2.40 montre des nanofils obtenus à haute température de croissance. L'effondrement de la vitesse de croissance peut être dû à un effet de dépôt de Si non catalysé qui appauvrit le gaz en silane, ou à un phénomène impliquant la mobilité de l'or accrue à haute température.

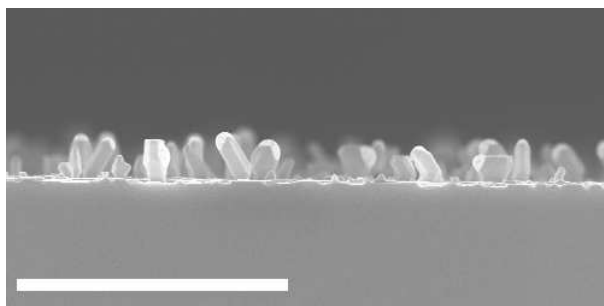
<sup>10</sup> Calcul de l'écart relatif entre la vitesse apparente et la vitesse effective.

Désignons par  $\langle V \rangle_{app}$  la vitesse moyenne apparente de croissance des nanofils.  $\langle V \rangle_{eff} = \frac{\langle L \rangle}{\tau_d}$ , avec  $\langle L \rangle$  la longueur moyenne des fils, et  $\tau_d$  la durée du dépôt. La vitesse effective,  $V_{eff}$ , vaut :  $V_{eff} = \frac{\langle L \rangle}{\tau_d - t_0}$ , où  $t_0$  désigne le temps de retard à la croissance. L'erreur relative,  $E$ , entre les deux vitesses s'écrit  $E = \frac{\langle V \rangle_{eff} - \langle V \rangle_{app}}{\langle V \rangle_{eff}}$ , ce qui donne après calcul  $E = \frac{t_0}{\tau_d} \leq 1/30 \approx 3.33\%$ .





**Fig. 2.39:** Vitesse moyenne de croissance des fils en échelle logarithmique vs. l'inverse de la température, pour deux pressions partielles de silane différents (0.08 et 0.13 mbar). Dans chacun des cas, l'énergie d'activation apparente de croissance est estimée à  $66.2 \pm 4.8$  et  $65.5 \pm 5.6$  kJ/mol.



**Fig. 2.40:** Nanofils obtenus à 850 °C. Échelle = 10 μm.

A basse température, la présence de fils de faible diamètre ayant une longueur plus petite (cf. paragraphe 2.4.2) diminue les valeurs des vitesses moyennes apparentes et augmentent donc l'énergie d'activation globale.

Pour s'affranchir de cet effet, et afin de pouvoir obtenir une courbe pour des familles de fils de diamètres comparables, nous recalculons les vitesses moyennes pour des diamètres supérieurs à 200 nm.

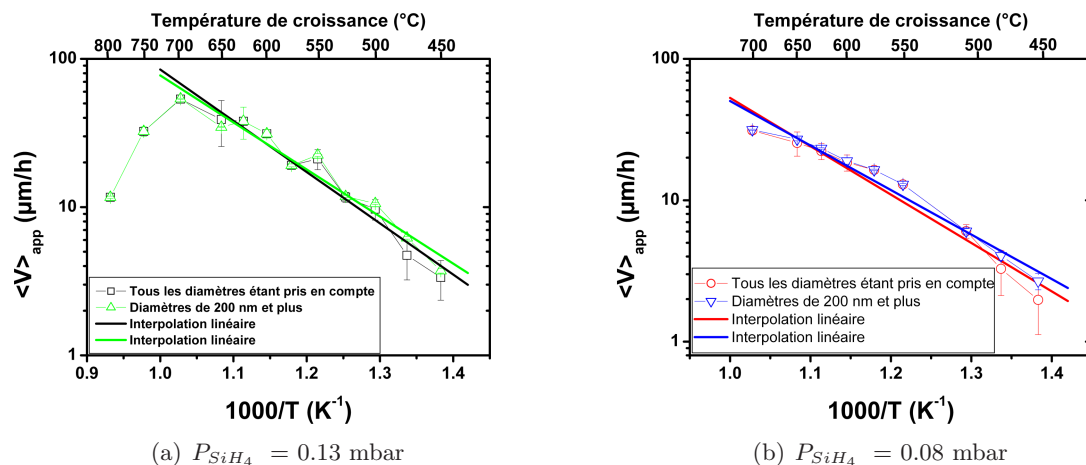
La figure 2.41.a. représente, en échelle logarithmique, les vitesses moyennes apparentes de croissance obtenues pour une pression partielle de silane de 0.13 mbar, selon que la totalité des fils ou seuls ceux d'un diamètre de plus de 200 nm sont pris en compte. La figure 2.41.b. représente la même chose pour une pression partielle de silane de 0.08 mbar.

Seules les vitesses obtenues pour des croissances réalisées à basse température (i.e. inférieure à 550 °C) subissent une correction notable, et à la hausse. Ce qui conduit à l'obtention de nouvelles énergies d'activation apparentes de croissance, de  $60.8 \pm 4.7$  et  $60.2 \pm 4.0$  kJ/mol, pour des pressions partielles de silane de 0.08 et 0.13 mbar, respectivement. On s'approche des valeurs obtenues au paragraphe 2.4.2.1.

### Croissance de couche mince de Si

Les vitesses de croissance de Si sur Si(1 1 1) par CVD en absence d'or, ont été regardées pour nos conditions de croissance.

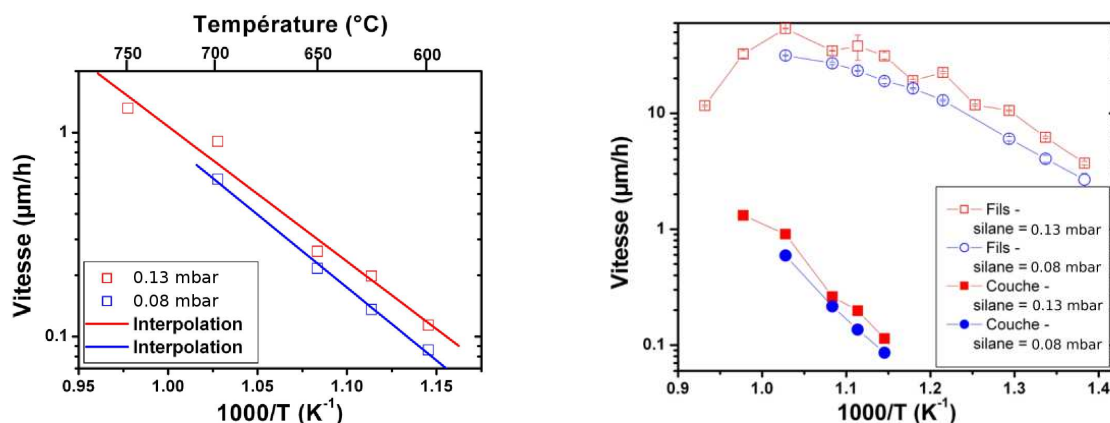
Les échantillons sont d'abord désoxydés dans une solution de HF + NH<sub>4</sub>F, puis chargés dans



**Fig. 2.41:** Vitesse moyenne en fonction de la température de croissance en échelle logarithmique vs. l'inverse de la température, avant et après correction pour (a)  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $E_G = 60.2 \pm 4.0$  et (b)  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $60.8 \pm 4.7$  kJ/mol, respectivement.

le bâti CVD. Ils sont recuits à  $T = 850$  °C, 10 minutes, sous  $D_{H_2}^v = 3.7$  l/min.

Les épaisseurs obtenues sont mesurées en MEB et les vitesses de croissance apparente en sont déduites. La figure 2.42 montre la vitesse de croissance apparente des couches de Si (en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température absolue de dépôt. Sur la gamme de température étudiée, il apparaît que la croissance du film de Si est activée thermiquement. L'énergie d'activation apparente obtenue est de  $137 \pm 2$  et de  $127 \pm 5$  kJ/mol, pour des pressions partielles de silane 0.08 et 0.13 mbar, respectivement.



**Fig. 2.42:** (a) Vitesse de croissance apparente de Si sur Si(1 1 1) en échelle logarithmique vs. l'inverse de la température de croissance, pour deux pressions partielles de silane (0.08 et 0.13 mbar). (b) Idem pour fils et couches.

#### 2.4.4.2 Résumé et Discussion

Pour résumer, les énergies d'activation pour la croissance VLS dans nos conditions sont de l'ordre de 60 - 66 kJ/mol. En ce qui concerne le dépôt chimique en phase vapeur du silicium sur Si(111), nous avons des énergie de l'ordre de 127 - 137 kJ/mol.

Les auteurs utilisant le silane comme précurseur gazeux ont reporté différentes énergies d'activation de croissance des NFs Si :

- Bootsma et Gassen [145] : 50 kJ/mol ;
- Lew et Redwing [90] : 92 kJ/mol ;
- Latu-Romain et al. [140] : 74 KJ/mol ;
- Schmid et al. [139] : 80 kJ/mol ;
- Kikkawa et al. [142] : 230 kJ/mol.<sup>11</sup>

Ces résultats sont assez disparates, bien qu'on puisse identifier un groupe où les énergies d'activation sont du même ordre, et comprises entre 50 kJ/mol et 92 kJ/mol. Les énergies d'activation de la croissance des NFs Si que nous trouvons sont situées dans cette fourchette.

En ce qui concerne le dépôt chimique en phase vapeur du silicium sur Si(1 1 1) exposé au SiH<sub>4</sub>, les études portant sur la vitesse de dépôt, en fonction de la température de croissance et du flux gazeux, montrent que la croissance peut être divisée en un régime limité par la désorption d'hydrogène, un autre limité par le flux gazeux, avec entre ces deux régimes une région de transition [137].

À faible température de surface, le dépôt de Si à partir du silane est auto-limitant du fait que la surface se passive par des hydrures formés au cours de la dissociation de SiH<sub>4</sub> sous 700 K environ. La croissance d'un film continue peut être observée à des températures supérieures à  $\approx 700$  K. Dans la gamme de température supérieure, la désorption de l'hydrogène surfacique à l'origine de l'apparition de liaisons pendantes de surface est l'étape limitante de la croissance de silicium, alors que pour des température encore plus élevées, l'adsorption dissociative du silane est cinétiquement limitante. La température de transition entre ces deux régimes dépend du flux gazeux. Par exemple, en UHV- et VLP-CVD, la transition a lieu autour de 810 K. [137]

Dans le régime de haute température, qui est caractérisé par la croissance limitée par l'adsorption de SiH<sub>4</sub>, les mesures de désorption de H<sub>2</sub> provenant de la dissociation de SiH<sub>4</sub>, donnent une énergie d'activation d'environ 70 kJ/mol [149, 150]. D'autre part, des mesures de la vitesse de croissance donnent des énergies d'activation de 0 - 58 kJ/mol, dans la même région [151, 152, 153]. Dans le régime de basse température, où la croissance de Si est limitée par la régénération de liaisons pendantes suite à la désorption de H<sub>2</sub>, des énergies d'activation de 142 - 251 kJ/mol ont été déterminées à partir de vitesse de croissance de Si [151, 152, 153].

L'énergie d'activation que nous obtenons pour la croissance de Si sur Si (1 1 1) est cohérente avec celles données dans la littérature pour le régime de croissance limitée par la désorption du silane, bien que légèrement inférieure.

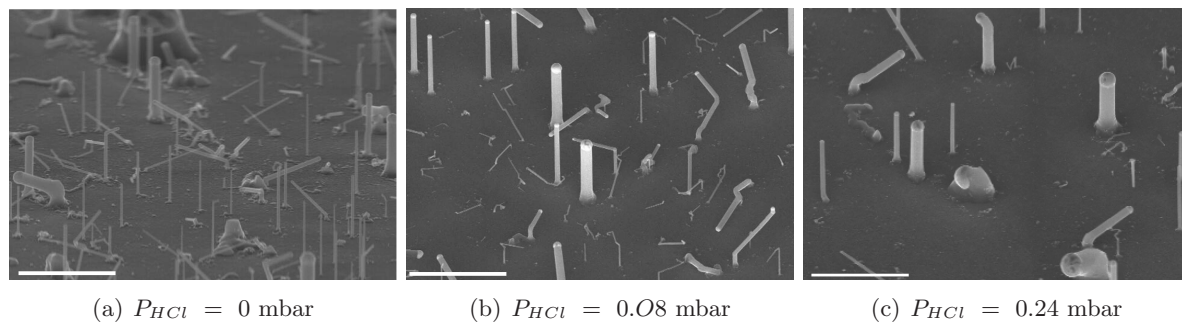
Pour cette gamme de température, l'énergie d'activation de la croissance des NFs Si est bien inférieure à l'énergie de la croissance de Si, limitée par la désorption de l'hydrogène surfacique. Ce point a été relevé dans la littérature et attribué à un effet catalytique de la gouttelette d'or silicium [140, 90, 145]. Pour autant, aucune précision n'est jamais donnée.

En fait, il faut plutôt comprendre qu'il n'y a pas de désorption d'hydrogène limitante à la surface de la gouttelette. En outre, l'énergie de croissance des NFs de silicium est du même ordre que celle correspondant à la réaction dissociative du silane à la surface de Si à haute température, ce qui pourrait laisser supposer que la dissociation du silane à la surface de la goutte de Au/Si puisse présenter quelques analogies avec celle du silane sur une surface de Si(1 1 1)  $7 \times 7$ .

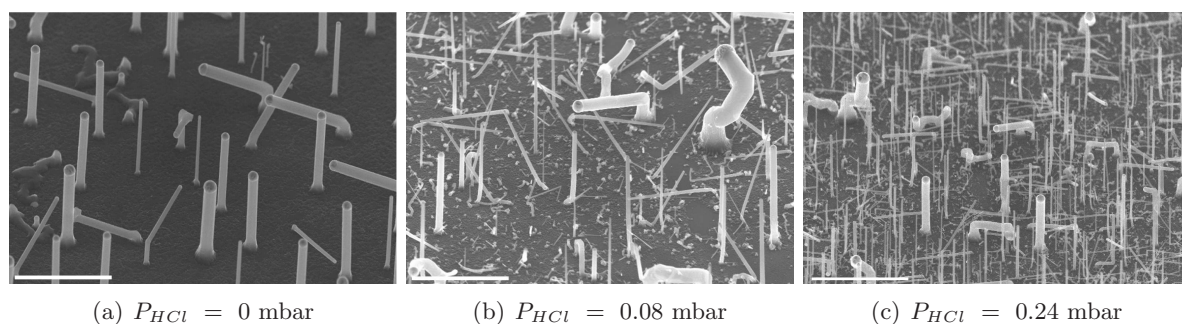
Néanmoins, en l'absence de données sur les sous-produits éventuels issus des réactions chimiques de décomposition du silane au niveau de la goutte, il est impossible de statuer sur les mécanismes gouvernant cette décomposition.

---

<sup>11</sup>Le cas de Kikkawa et al. est un peu à part, à plusieurs titres : leurs croissances sont effectuées à pression totale très élevées ; les diamètres des fils considérés sont inférieurs à 40 nm. C'est sans doute un effet du diamètre qui est à incriminer.



**Fig. 2.43:** Fils obtenus à 550 °C, pour des pressions partielles d' $\text{HCl}$  croissantes (a. 0 mbar, b. 0.08 mbar, c. 0.24 mbar).  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar. Échelle = 4  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 2.44:** Fils obtenus à 650 °C, pour des pressions partielles d' $\text{HCl}$  croissantes (a. 0 mbar, b. 0.08 mbar, c. 0.24 mbar).  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar. Échelle = 4  $\mu\text{m}$ .

## 2.5 Croissance sous $\text{SiH}_4$ et $\text{HCl}$

L' $\text{HCl}$  est connu pour graver les surfaces de Si [154]. Notre idée est d'ajouter du  $\text{HCl}$  au mélange gazeux  $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$ , pour accroître la sélectivité du dépôt au niveau des catalyseurs d'or en empêchant le dépôt de Si non catalysé sur le substrat et sur les flancs des nanofils.

Les étapes de préparation des échantillons et de recuits sont inchangées. Le  $\text{HCl}$  est dilué dans le  $\text{H}_2$  simultanément au  $\text{SiH}_4$ , et coupé au même instant.

### 2.5.1 Modification de la morphologie

#### 2.5.1.1 Effet sur la densité

Ici nous regardons l'incidence qualitative<sup>12</sup> de l'ajout d' $\text{HCl}$  au mélange gazeux  $\text{H}_2 - \text{SiH}_4$  sur la densité des nanofils à la surface de l'échantillon.

La figure 2.43 montre des champs de NFs Si obtenus à la même température de croissance (550 °C), sous 0.08 mbar de  $\text{SiH}_4$  et à des pressions partielles d' $\text{HCl}$  croissantes (a. 0 mbar, b. 0.08 mbar, c. 0.24 mbar). La figure 2.44 montre la même chose pour une température de croissance de 650 °C.

Qualitativement, si, à basse température, l'ajout d' $\text{HCl}$  dans le mélange gazeux ne semble rien changer, il semble qu'en revanche, à plus haute température, il permette d'augmenter la densité des nanofils. En effet, il semble que la présence d' $\text{HCl}$  permette la croissance de fils de

<sup>12</sup>La densité et la longueur des fils des échantillons pouvant s'avérer très élevées, il n'a pas été possible de mener une approche quantitative.

plus faibles diamètres qui n'apparaissent pas d'ordinaire. L'effet est accentué avec l'augmentation d'HCl.

L'HCl pourrait donc inhiber la diffusion de l'or à la surface du substrat qui, en absence d'HCl, permettrait le mûrissement de gouttes plus importantes. Une autre hypothèse, dans l'optique de l'approche thermodynamique du §.3.1., consisterait à dire que l'HCl permet de diminuer les diamètres critiques de gouttes Au/Si pour la croissance des nanofils.

### 2.5.1.2 Effet sur la présence des coudes

La figure 2.45 montre des nanofils cru entre 450 et 750 ° C avec et sans HCl. Il semble que la part de fils non coudés soit plus importante pour les échantillons obtenus en présence d'HCl.

### 2.5.1.3 Effet sur les fils obtenus à haute température

Nous regardons maintenant le rôle de l'ajout d'HCl au mélange gazeux  $H_2 + SiH_4$  sur la morphologie des fils obtenus à haute température, au travers de l'exemple de fils obtenus à 800 ° C (cf. figure 2.46).

Résumons les deux hypothèses expliquant le changement d'aspect et de vitesse de croissance des fils à haute température, sans HCl. Deux hypothèses :

1. le ralentissement apparent de la vitesse de croissance et le changement d'aspect des NFS Si est dû à un effet du dépôt de Si non catalysé, qui, à haute température de croissance, entre en compétition avec le dépôt catalysée ;
2. la mobilité de l'or à la surface du substrat, accrue à haute température, a un effet sur l'aspect des fils et le ralentissement apparent de la vitesse de croissance.

L'HCl a peut-être un effet sur l'un et/ou l'autre de ces mécanismes.

En effet, l'HCl est connu pour inhiber le dépôt chimique en phase vapeur, via une chimisorption de l'HCl à la surface du substrat [155], ou une compétition dépôt-gravure [154]. Ainsi, on peut imaginer que, dans notre cas, une passivation par chimisorption de l'HCl ou une compétition dépôt-gravure à la surface du substrat et sur les parois des NFs, bloque le dépôt non catalysé de silicium sur silicium, empêchant la consommation du silane par le substrat. Également, l'adsorption de l'HCl peut bloquer la diffusion d'or durant la croissance. L'absence d'or à l'extrémité des fils présentés sur la figure 2.46.d. s'explique vraisemblablement par une diffusion de l'or en bout de fil pendant la phase de refroidissement (de 800 ° C jusqu'à la température ambiante), qui se déroule en absence d'HCl.

## 2.5.2 Cinétique de croissance

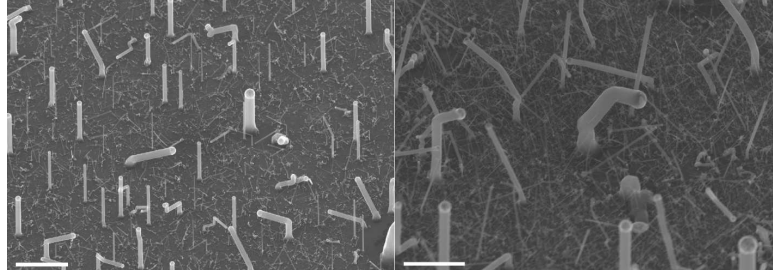
Après avoir regardé l'effet de l'ajout d'HCl sur la morphologie des nanofils, nous regardons son impact sur la cinétique de croissance.

### 2.5.2.1 Longueur en fonction du diamètre

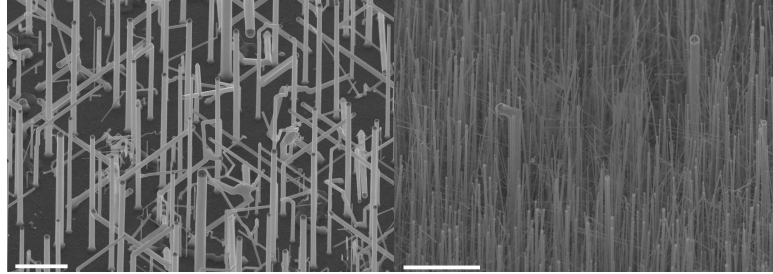
La figure 2.47 représente la longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, d'une part pour :  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $P_{HCl} = 0.13$  mbar, et d'autre part,  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $P_{HCl} = 0.39$  mbar, et ce pour  $T_c = 550, 600$  et  $650$  ° C.

Le profil de la longueur en fonction du diamètre semble différent de ce qu'il est en absence d'HCl, à savoir, il ne semble plus qu'il existe un diamètre  $d_0$  tel que pour  $d < d_0$ ,  $L$  croît quand  $d$  augmente, et pour  $d > d_0$ ,  $L$  décroît quand  $d$  croît. Au paragraphe 2.4.2.1, nous avons interprété ce comportement comme le produit de deux termes antinomiques, l'un rendant

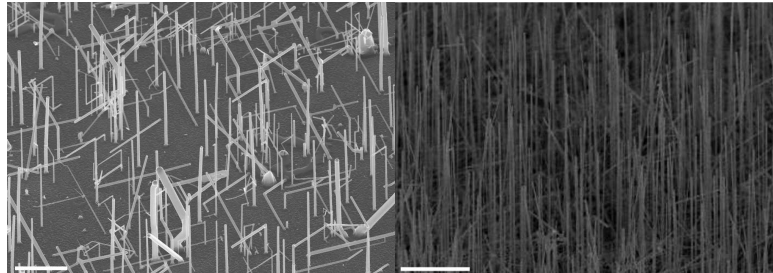




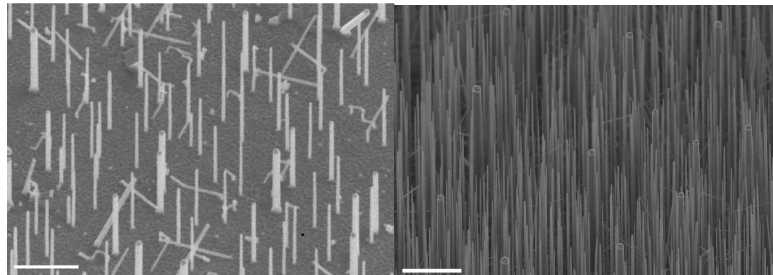
(a) 500 ° C. Échelle = 4  $\mu\text{m}$  (à gauche), 10  $\mu\text{m}$  (à droite).



(b) 600 ° C. Échelle = 4  $\mu\text{m}$  (à gauche), 4  $\mu\text{m}$  (à droite).

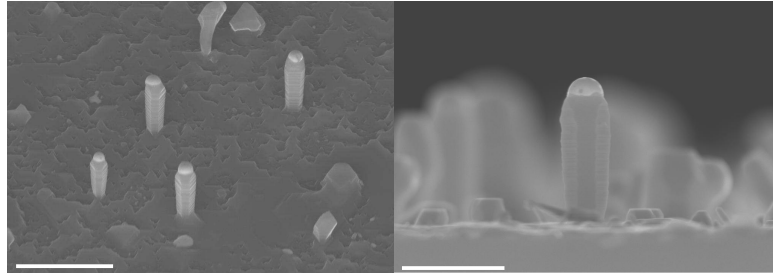


(c) 700 ° C. Échelle = 10  $\mu\text{m}$  (à gauche), 10  $\mu\text{m}$  (à droite).

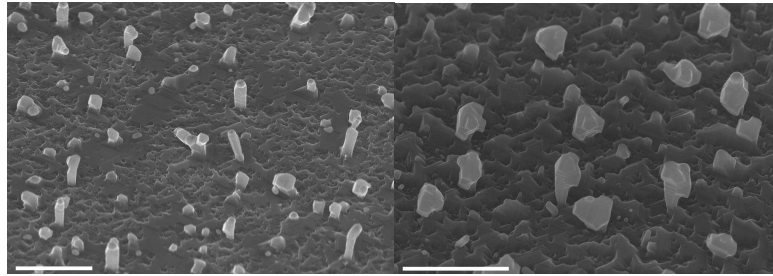


(d) 750 ° C. Échelle = 10  $\mu\text{m}$  (à gauche), 10  $\mu\text{m}$  (à droite).

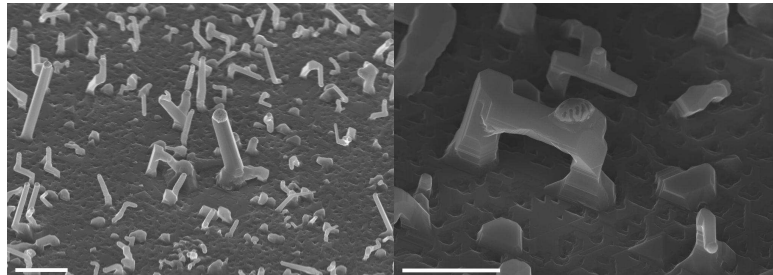
**Fig. 2.45:** Vue en MEB de fils obtenus sous  $P_{\text{SiH}_4}, P_{\text{HCl}} = (0.13 \text{ mbar}, 0.00 \text{ mbar})$  (à gauche),  $P_{\text{SiH}_4}, P_{\text{HCl}} = (0.13 \text{ mbar}, 0.21 \text{ mbar})$  (à droite) pour  $T_C$  comprise entre 500 et 750 ° C.



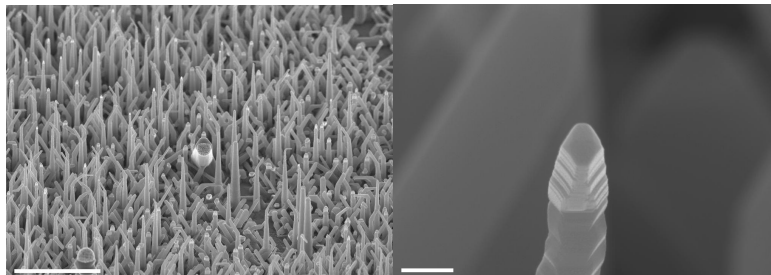
(a) Échelles= 2  $\mu\text{m}$  (à gauche), 1  $\mu\text{m}$  (à droite)



(b) Échelles= 4  $\mu\text{m}$  (à gauche), 2  $\mu\text{m}$  (à droite)



(c) Échelles= 4  $\mu\text{m}$  (à gauche), 2  $\mu\text{m}$  (à droite)



(d) Échelles= 10  $\mu\text{m}$  (à gauche), 200 nm (à droite)

**Fig. 2.46:** Vue en MEB de fils obtenus à 800 °C,  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $\tau_d = 10$  min, avec différentes pressions partielles d'HCl : (a) 0 mbar, (b) 0.05 mbar, (c) 0.13 mbar, (d) 0.21 mbar.



compte du couplage incorporation-cristallisation, qui croît avec  $d$  si le préfacteur  $\Gamma$  est négatif, l'autre qui décroît avec le diamètre, dû à un retard à la croissance.

Le rôle de l' $\text{HCl}$  doit avant tout être surfacique, avec notamment une modification possible de la réaction de décomposition du silane en surface de la goutte et l'incorporation du Si dans la goutte. Ce qui, si la modélisation entreprise précédemment est valide, devrait avoir une incidence sur le couplage incorporation-cristallisation. En outre, l'ajout d' $\text{HCl}$  au mélange réactif pourrait modifier la mobilité de l'or à la surface du silicium lors des premiers instants de croissance. Une modification du murissement des gouttes pourrait alors se traduire par une diminution du retard à la croissance.

Quoi qu'il en soit, étant donné le manque de données expérimentales et la méconnaissance des mécanismes mis en jeu (particulièrement de décomposition du silane en présence d' $\text{HCl}$  à la surface des gouttelettes Or-Si), toute conclusion serait trop hâtive.

Retenons simplement cette indication qualitative selon laquelle l'ajout d' $\text{HCl}$  permettrait d'homogénéiser la croissance des fils en terme de longueur vis-à-vis du diamètre.

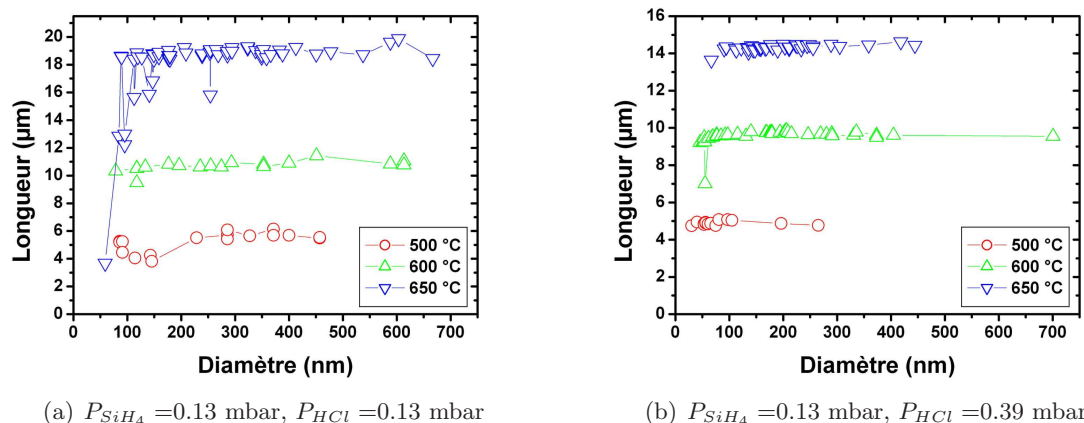


Fig. 2.47: Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre.

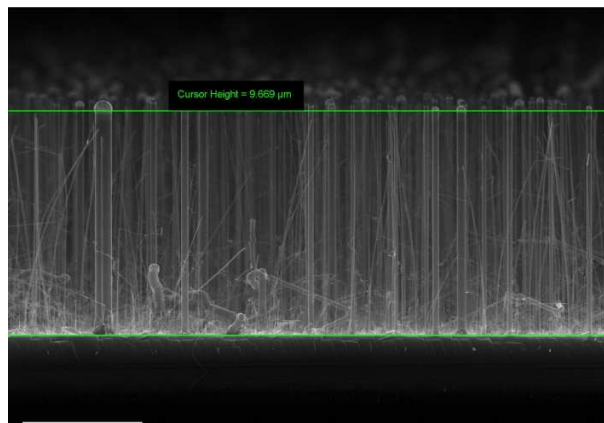
### 2.5.2.2 Vitesse moyenne en fonction de $1/T$

Du fait des fortes densités qui, pour certains échantillons, rendent difficiles les observations de fils individuels, la vitesse moyenne n'est pas déterminée à partir des longueurs de fils individuels, comme au § 2.4.4 pour le silane seul, mais en mesurant la hauteur formée par le tapis de nanofils (cf. figure 2.48), ce qui revient en fait à exclure les fils les plus courts de l'observation. Ainsi les valeurs de vitesse de croissance obtenues seront comparées à celles obtenues dans le cas du silane pur pour les diamètres supérieurs à 200 nm.

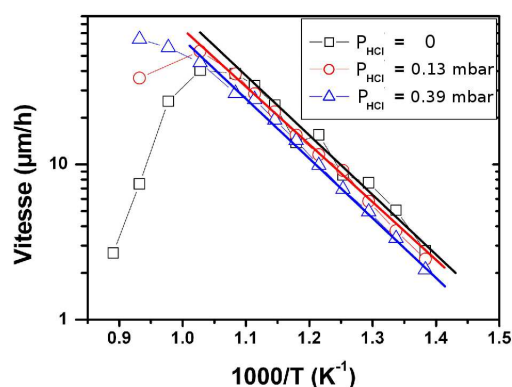
La figure 2.49 représente les vitesses de croissance obtenues sous silane seul, sous  $(P_{\text{SiH}_4}; P_{\text{HCl}}) = (0.13; 0.13)$  mbar et  $(P_{\text{SiH}_4}; P_{\text{HCl}}) = (0.13; 0.39)$  mbar.

Pour les températures inférieures à 700 °C, les vitesses obtenues sont les mêmes, en présence comme en absence d' $\text{HCl}$ , et les croissances sont activées thermiquement, avec des énergies d'activation de même ordre :  $60 \pm 4$ ,  $73 \pm 2$  et  $75 \pm 5$  kJ/mol, pour  $(P_{\text{SiH}_4}; P_{\text{HCl}}) = (0.13; 0)$ ,  $(0.13; 0.13)$  et  $(0.13, 0.39)$  mbar, respectivement.

Pour les températures supérieures à 700 °C, les vitesses sont différentes en présence et en absence d' $\text{HCl}$ . Plus le débit d' $\text{HCl}$  est important et plus les vitesses sont grandes, de sorte que la



**Fig. 2.48:** Photographie MEB de NFs Si obtenus sous  $(P_{SiH_4}, P_{HCl}) = (0.13, 0.26)$  mbar,  $T_c = 600$  °C,  $\tau_d = 30$  min, illustrant la manière dont est mesurée la hauteur des nanofils.



**Fig. 2.49:** Vitesse de croissance de NFs Si vs.  $1/T$ , pour  $(P_{SiH_4}; P_{HCl}) = (0.13; 0)$ ,  $(0.13; 0.13)$  et  $(0.13, 0.39)$  mbar.

perte de vitesse apparente observée en absence d'HCl s'atténue très fortement sous  $P_{HCl} = 0.39$  mbar.

À plus forte pression partielle d'HCl, le dépôt de Si est inhibé :

- soit par passivation de la surface par chimisorption de l'HCl ;
- soit par compétition dépôt-gravure, accentuée dans le sens de la gravure, lorsque la pression partielle d'HCl devient suffisante.

S'il s'agit de passivation de la surface, alors, il n'y a pas d'appauvrissement en silane par adsorption et décomposition de ce dernier à la surface du substrat (ce qui se traduirait par une diminution locale de la pression partielle de silane). Ainsi, davantage de silane peut être engagé dans la croissance des nanofils.

S'il s'agit d'une compétition dépôt-gravure, on peut envisager qu'à la surface du substrat, il y ait formation de chlorosilanes, lesquels se redécomposent au niveau des gouttes et participent ainsi à l'alimentation des gouttes en précurseurs.

Enfin, il n'est pas exclu que des réactions en phase homogène entre le silane et le HCl interviennent pour former des chlorosilanes qui peuvent également participer à la croissance.

### 2.5.3 Conclusions

L'introduction d' $\text{HCl}$  dans le mélange  $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$  a plusieurs effets.

- Des effets sur la morphologie des fils d'abord.  
Plus la pression partielle d' $\text{HCl}$  est élevée, plus la densité des fils à la surface du substrat est importante, avec une distribution des diamètres des fils déplacée vers des diamètres plus petits par rapport au cas où il n'y a pas d' $\text{HCl}$ . Les fils obtenus sont moins coudés. Ces effets sont d'autant plus évidents que la température de croissance est élevée.
  - Des effets sur la cinétique de croissance des fils ensuite.
    - Pour  $T \leq 700$  °C, il n'y a pas d'influence notable sur la vitesse de croissance. La croissance est activée thermiquement avec des énergies d'activation comprises entre 60 et 75 kJ/mol, i.e. du même ordre que celles trouvées en absence d' $\text{HCl}$ . Le comportement décrit précédemment (existence d'un diamètre  $d_0$  pour lequel la vitesse de croissance est maximale, avec croissance et décroissance de la vitesse apparente de part et d'autre de ce diamètre) n'est plus observé.
    - Pour  $T \geq 700$  °C, la chute de la vitesse moyenne avec la température de croissance est d'autant moins forte que la pression partielle d' $\text{HCl}$  est élevée. Cette observation renforce l'idée que cette baisse de la vitesse de croissance était due à une déplétion du silane du fait d'une réactivité accrue des surfaces, à la fois du substrat et des fils.
-

## Conclusion

Au long de ce chapitre nous nous sommes intéressé à la croissance des nanofils de Si en utilisant l'or comme catalyseur et le silane comme précurseur gazeux. La gamme de température investiguée est comprise entre 450 et 850 °C.

Nous avons vu que dans ces conditions, les nanofils croissent par le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide. Les fils présentent une base élargie, du fait de l'augmentation de l'angle de raccordement entre la goutte Au/Si et son support (substrat de Si puis fil).

Les fils sont monocristallins avec des directions de croissance dépendant de leur diamètre,  $d$ . Pour  $d > 30$  nm, les fils ont une section hexagonale, voir dodécagonale, pour les plus gros ( $d > 300$  nm). De l'or peut être présent sur les flancs des fils. Quand c'est le cas, il y a existence de facettes en dents de scie, certaines d'entre elles ayant une période proportionnelle au rayon moyen du fil. Il est possible d'inhiber la présence d'or sur les flancs des fils en jouant sur la pression partielle de silane et la température. On explique ce phénomène par l'existence d'une couche de silane chimisorbé à la surface du fil qui empêcherait la diffusion de l'or depuis le catalyseur. L'influence des conditions de croissance sur l'allure des populations de NFs a aussi été investigué.

Nous nous sommes intéressé également à la cinétique de croissance des NFs Si. Nous avons d'abord regardé le rôle du diamètre sur la vitesse de croissance. Nous avons vu qu'il existait un diamètre  $d_0$  de l'ordre de 100 nm, pour lequel la vitesse apparente de croissance, ou la longueur des fils, était maximale. Pour des diamètres inférieurs à  $d_0$  la longueur des fils croît avec le diamètre, alors qu'elle décroît au-delà. Nous proposons un modèle semi-empirique basée d'une part sur l'effet Gibbs-Thomson et le couplage incorporation-cristallisation du silicium (modèle de Schmidt) et un « retard » à la croissance. Pour les faibles diamètres, c'est l'effet Gibbs-Thomson avec couplage entre incorporation-décomposition du Si qui domine - la vitesse de croissance augmente avec le diamètre - alors que pour les gros diamètres, c'est l'effet du retard qui deviendrait prépondérant. La variation de la vitesse moyenne de croissance est également étudiée en fonction de la température. On montre que pour une température inférieure à 700 °C, la vitesse de croissance moyenne est activée thermiquement avec des énergies d'activations de l'ordre de 60 - 65 kJ/mol. Au-delà de cette température, la vitesse de croissance se dégrade. On explique ce phénomène par une compétition du dépôt non catalysé avec la croissance des fils.

L'ajout d'HCl au mélange gazeux a été étudié. On a montré une influence sur la morphologie des fils (croissance de fils de plus faibles diamètre, diminution des coudes, augmentation des densités), et sur la cinétique de croissance, avec d'abord, semble-t-il, la disparition du maximum de la vitesse de croissance apparente en fonction du diamètre; et ensuite sur la vitesse de croissance moyenne en fonction de la température, avec disparition de l'effondrement de la vitesse à haute température. Ce que nous expliquons par une limitation du dépôt non catalysé sur le silicium.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à la croissance de structures branchées, par utilisation de la couverture en or des flancs des fils, étudiée au §. 2.3.5. Il y sera question de rayon critique et de croissance sous-eutectique.

---

## Chapitre 3

# Croissance de structures branchées

### Sommaire

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>107</b>
<b>3.1 Rayon critique</b> . . . . .	<b>108</b>
3.1.1 Résultats expérimentaux . . . . .	108
3.1.2 Approche thermodynamique . . . . .	108
3.1.3 Confrontation à l'expérience . . . . .	116
3.1.4 Conclusions . . . . .	117
<b>3.2 Croissances subeutectiques</b> . . . . .	<b>118</b>
3.2.1 Protocole expérimental . . . . .	118
3.2.2 Quel mécanisme de croissance ? . . . . .	118
3.2.3 Conclusion . . . . .	120
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>121</b>

### Introduction

Nous nous intéressons ici à la croissance de structures branchées.

Dans un premier temps, nous présentons une étude expérimentale couplée à une approche thermodynamique visant à comprendre les paramètres critiques qui empêchent la croissance de nanobranche (et de nanofils) de faible diamètre (i.e.  $< 10$  nm), par croissance VLS. Pour obtenir des catalyseurs efficaces de faible diamètres, nous procédons à une croissance en deux étapes. D'abord, nous faisons croître des nanofils de large diamètre (compris entre 80 et plusieurs centaines de nanomètres) couverts de particules d'or sur leur surface (cf. §.2.3.5). Ensuite, nous changeons les conditions expérimentales (pression partielle de l'espèce réactive - le silane - et la température de croissance) pour faire croître les nanofils à partir des particules nanométriques situées sur les flancs des « gros » fils. En d'autres termes, nous faisons croître des structures branchées de silicium - des « nanoarbres » (*nanotrees*) avec des branches nanométriques, sans procéder à un dépôt de catalyseurs entre les deux croissances.

Cette approche a également été utilisée afin de réaliser de telles structures à des températures sous l'eutectique macroscopique (363 °C). Nous essaierons d'identifier les mécanismes de croissance qui interviennent lors des croissances sous-eutectiques et nous regarderons la cinétique de croissance des branches.

### 3.1 Rayon critique de goutte pour la croissance des branches et des nanofils de Si

#### 3.1.1 Résultats expérimentaux

Nous faisons croître, sur substrat Si(111), des nano-arbres par dépôt chimique en phase vapeur via un procédé comprenant deux étapes. L'or est utilisé comme catalyseur, le silane comme précurseur gazeux, le dihydrogène comme gaz vecteur. Au cours de l'expérience la pression totale est maintenue constante à 20 mbar. Après retrait de l'oxyde natif et dépôt d'or (cf. § 2.2, page 57) les substrats sont introduits dans le réacteur CVD, recuits à 850 °C, la température est ramenée à 650 °C et le silane est mélangé au dihydrogène, pour faire croître des fils dont on sait qu'ils sont couverts d'or (cf. § 2.3.5, page 69). La présence de ces particules d'or est utilisée comme une voie reproductible d'avoir des catalyseurs avec un faible diamètre de manière contrôlée. Après cette croissance, une seconde croissance est menée à 500 °C pour obtenir des nanobranches (SiNBr) à partir des particules d'or. Cette seconde croissance a été menée sous différentes pressions partielles de silane : 1.03, 0.526, 0.267, 0.134 et 0.054 mbar.

La figure 3.1 montre des images en microscopie électronique en balayage de nano-arbres de silicium. La partie des fils obtenue par la seconde croissance ne présente aucune branche<sup>1</sup>, alors que celle issue de la première croissance est couverte de branches, dont la densité augmente dans le même sens que la pression partielle de silane. L'absence de branches sur la partie supérieure des fils est due au fait que les conditions de la seconde croissance empêche l'or de diffuser sur les flancs des fils (cf. § 2.3.5). Intéressons-nous plus particulièrement aux branches obtenues en variant  $P_{SiH_4}$ . Les branches de plus faibles diamètres sont obtenues pour les plus hautes pressions partielles de silane. Ainsi, Pour  $P_{SiH_4} = 0.054$  mbar et  $P_{SiH_4} = 1.03$  mbar, le rayon minimal observé décroît de 25 nm à 5 nm.

Le rayon minimal de branche observé pour chaque pression partielle de silane est reporté sur la figure 3.2. On peut définir deux zones : l'une où la croissance de branches est possible, l'autre où elle ne l'est pas. La ligne de démarcation, correspondant aux rayons minimaux observés, définit le rayon critique de croissance des branches. Ce rayon n'est pas absolu et dépend de la pression partielle de silane.

Nous allons montrer que la thermodynamique peut apporter une explication à ce fait, dès lors que l'on suppose que l'augmentation de la pression partielle entraîne une augmentation de la sursaturation dans la goutte d'or-silicium.

#### 3.1.2 Approche thermodynamique

##### 3.1.2.1 Notations

Dans ce qui suit,

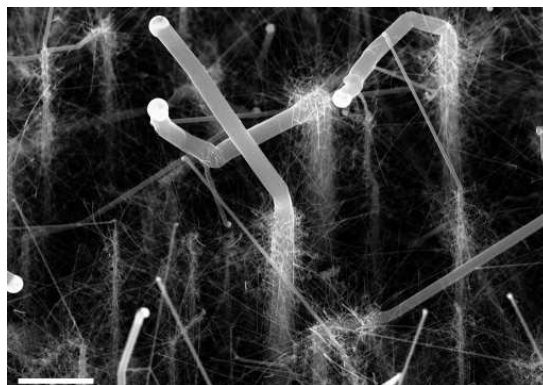
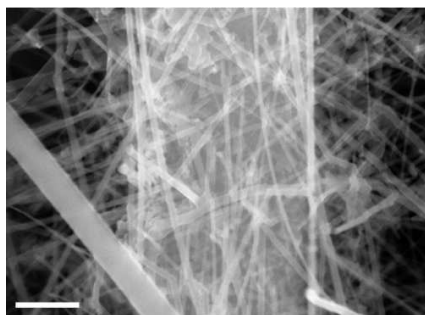
- l'index  $\langle i \rangle$  se référera à un constituant  $i$  pur, solide et cristallin ;
- l'index  $(i)$  se référera à un constituant  $i$  liquide et pur ;
- l'index  $((i))$  se référera à un constituant  $i$  liquide dans un mélange.

##### 3.1.2.2 Établissement de l'expression du rayon critique

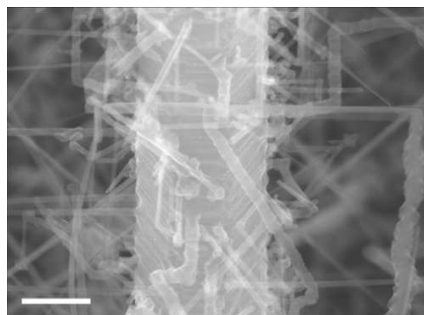
Notre approche thermodynamique se concentre sur la définition des conditions initiales dans la goutte qui doivent être remplies pour que la croissance de branches, et plus généralement, des

---

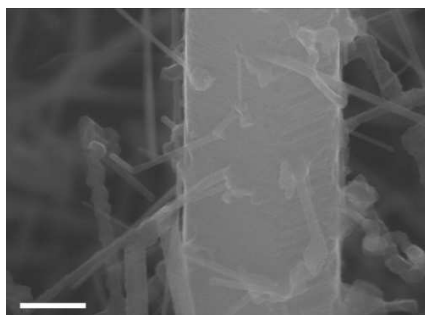
<sup>1</sup>sauf exception, en général au niveau des coudes, où, pendant leurs apparitions, peuvent se produire des ruptures de la goutte, comme l'avait observé Wagner et Ellis [128].

(a) échelle = 2  $\mu\text{m}$ 

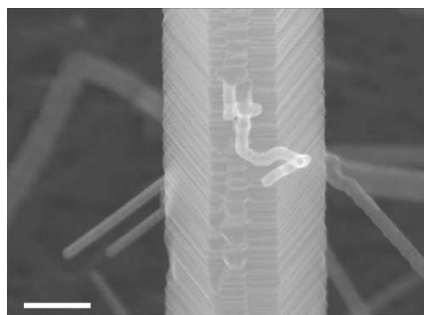
(b) échelle = 200 nm



(c) échelle = 200 nm



(d) échelle = 200 nm



(e) échelle = 200 nm

**Fig. 3.1:** Vues en MEB de nanofils branchés obtenues à 500 °C (a) vue d'ensemble et détails sur les branches pour différentes pressions partielles de  $\text{SiH}_4$  : (b) 1.03 mbar (c) 0.27 mbar (d) 0.13 mbar (e) 0.05 mbar.

nanofils de faible diamètre, se produise.

Considérons donc une gouttelette d'or-silicium déjà alimentée en silicium (on ne prend pas en considération les aspects chimiques d'adsorption et de décomposition du précurseur gazeux à la surface de la gouttelette). Supposons en outre que les concentrations dans la gouttelette soient uniformes.

### Enthalpie libre molaire de cristallisation du Si.

Avant de considérer la gouttelette elle-même, nous allons considérer le cas général d'un alliage liquide d'(Au/Si), quelconque (i.e. pour le moment on ne suppose rien sur sa taille ni sur sa forme), à pression  $P$  et température  $T$ . À quelle condition y a-t-il une cristallisation possible de Si à partir de ce liquide? Répondre à cette question, c'est exprimer  $\Delta G_{m,\text{Si}}^{\text{crist}}(P, T, x_{(\text{Si})})$ ,



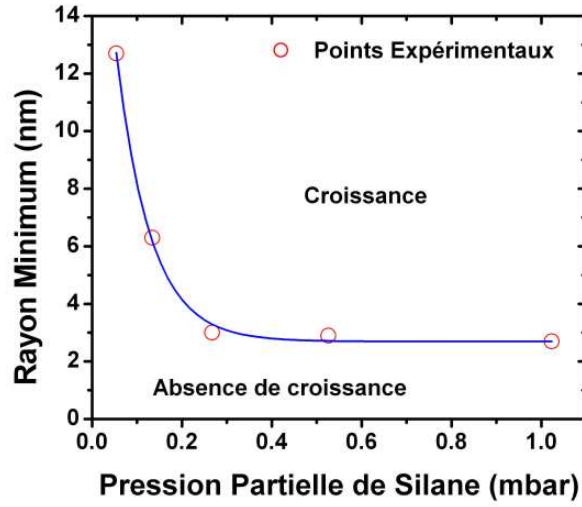


Fig. 3.2: Rayon minimum de branches observé en fonction  $P_{SiH_4}$ .

l'enthalpie libre molaire de cristallisation du silicium à partir de l'alliage liquide (Au/Si), sous pression  $P$  et à la température  $T$ . Or, cette enthalpie libre molaire de cristallisation du silicium à partir de l'alliage liquide (Au/Si), sous pression  $P$  et à la température  $T$ , s'exprime classiquement comme suit :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = \mu_{<Si>}(T, P) - \mu_{((Si))}(T, P, x_{((Si))}) \quad (3.1)$$

où  $\mu_{<Si>}(T, P)$  est le potentiel chimique du silicium cristallin et  $\mu_{((Si))}(T, P, x)$  celui du silicium dans l'alliage liquide de fraction molaire,  $x_{((Si))}$ , qui mesure la sursaturation en silicium dans la goutte. Dans la suite,  $x_{((Si))}$  sera noté  $x$ .

Introduisons le potentiel chimique de silicium liquide pur dans l'équation 3.1, il vient :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = \left( \mu_{<Si>}(T, P) - \mu_{(Si)}(T, P) \right) - \left( \mu_{((Si))}(T, P, x) - \mu_{(Si)}(T, P) \right) \quad (3.2)$$

avec :

$$\mu_{<Si>}(T, P) - \mu_{(Si)}(T, P) = -\Delta G_{m,Si}^{fus}(T, P) \quad (3.3)$$

où  $\Delta G_{m,Si}^{fus}(T, P)$  est l'enthalpie libre molaire de fusion du silicium (pur) à pression  $P$  et température  $T$ . Le potentiel chimique du Si pur liquide,  $\mu_{(Si)}(T, P)$ , s'écrit en fonction du potentiel chimique standard du Si liquide pur,  $\mu_{(Si)}^0(T)$  :

$$\mu_{(Si)}(T, P) = \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{(Si)}(T, P)] \quad (3.4)$$

$a_{(Si)}(T, P)$  est l'activité chimique du Si liquide pur à pression  $P$  et température  $T$ . De même, le potentiel chimique du silicium dans l'alliage liquide (Au/Si) s'écrit :

$$\mu_{((Si))}(T, P, x) = \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{((Si))}(T, P, x)] \quad (3.5)$$

avec  $a_{((Si))}(T, P, x)$  l'activité chimique du Si dans l'alliage liquide à pression  $P$  et température  $T$ , de composition  $x$ . Les relations 3.4 et 3.5 permettent alors d'écrire :

$$\mu_{(Si)}(T, P) - \mu_{((Si))}(T, P, x) = RT \ln[a_{(Si)}(T, P)] - RT \ln[a_{((Si))}(T, P, x)] \quad (3.6)$$

Compte tenu des relations 3.3 et 3.6, la relation 3.2 devient :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = -\Delta G_{m,Si}^{fus}(T, P) + RT \ln[a_{(Si)}(T, P)] - RT \ln[a_{((Si))}(T, P, x)] \quad (3.7)$$

que nous dérivons par rapport à  $P$ , à  $T$  et  $x$  constants :

$$\left[ \frac{\partial \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x)}{\partial P} \right]_{T,x} = - \left[ \frac{\partial \Delta G_{m,Si}^{fus}(T, P)}{\partial P} \right]_{T,x} + \left[ \frac{\partial RT \ln[a_{(Si)}(T, P)]}{\partial P} \right]_{T,x} - \left[ \frac{\partial RT \ln[a_{((Si))}(T, P, x)]}{\partial P} \right]_{T,x} \quad (3.8)$$

Or, d'après la relation 3.3, on a :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial \Delta G_{m,Si}^{fus}(T, P)}{\partial P} \right]_{T,x} &= \left[ \frac{\partial \mu_{(Si)}(T, P)}{\partial P} \right]_{T,x} - \left[ \frac{\partial \mu_{<Si>}(T, P)}{\partial P} \right]_{T,x} \\ &= V_{m,(Si)}(T, P) - V_{m,<Si>}(T, P) \end{aligned} \quad (3.9)$$

$V_{m,(Si)}(T, P)$  est le volume molaire du Si liquide pur à la pression  $P$  et à la température  $T$ .  $V_{m,<Si>}(T, P)$  est le volume molaire du Si cristallin pur à la pression  $P$  et à la température  $T$ . On définit par  $\Delta V_{m,(Si)}^{fus}(T, P) = V_{m,(Si)}(T, P) - V_{m,<Si>}(T, P)$ , la variation de volume molaire du Si à la fusion à température  $T$  et pression  $P$ . Cette grandeur est négative pour le silicium [156] : le silicium liquide est plus compact que le silicium cristallin.

D'après la relation 3.4, on a :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial RT \ln[a_{(Si)}(T, P)]}{\partial P} \right]_{T,x} &= \left[ \frac{\partial \mu_{(Si)}(T, P)}{\partial P} \right]_{T,x} - \left[ \frac{\partial \mu_{(Si)}^0(T)}{\partial P} \right]_{T,x} \\ &= V_{m,(Si)}(T, P) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Et d'après la relation 3.5, on a :

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial RT \ln[a_{((Si))}(T, P, x)]}{\partial P} \right]_{T,x} &= \left[ \frac{\partial \mu_{((Si))}(T, P, x)}{\partial P} \right]_{T,x} - \left[ \frac{\partial \mu_{(Si)}^0(T)}{\partial P} \right]_{T,x} \\ &= \bar{V}_{m,((Si))}(T, P, x) \end{aligned} \quad (3.11)$$

$\bar{V}_{m,(Si)}(T, P, x)$  est le volume molaire partiel de silicium dans l'alliage liquide. On définit par  $\Delta \bar{V}_{m,((Si))}(T, P, x) = \bar{V}_{m,((Si))}(T, P, x) - V_{m,(Si)}(T, P)$ , le « volume molaire partiel de mélange » du Si dans l'alliage liquide sous-refroidi à température  $T$  et pression  $P$ .

Par conséquent, en vertu des relations 3.9, 3.10 et 3.11, la relation 3.8 vaut :

$$\left[ \frac{\partial \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x)}{\partial P} \right]_{T,x} = -\Delta V_{m,(Si)}^{fus}(T, P) - \Delta \bar{V}_{m,((Si))}(T, P, x) \quad (3.12)$$

Intégrons cette dernière relation à  $T$  et  $x$  constantes entre les pression  $P_0$  et  $P$ , en considérant que l'alliage liquide (Au/Si) et le silicium solide sont incompressibles. En première approximation, il vient :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P_0, x) - [\Delta V_{m,(Si)}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m,((Si))}(T, x)] \times [P - P_0] \quad (3.13)$$

À l'équilibre,  $x = x_{eq}(T, P)$  et  $\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x_{eq}(T, P)) = 0$ . Sous une telle condition d'équilibre, on obtient, de l'équation 3.13 :

$$-\Delta G_{m,Si}^{fus}(T, P) = RT \ln[a_{eq}(T, P, x_{eq}(T, P))] - RT \ln[a_{(Si)}(T, P)] \quad (3.14)$$

où  $a_{eq}(T, P, x_{eq}(T, P))$  est l'activité du silicium pour la concentration  $x_{eq}(T, P)$ , à température  $T$  et sous pression  $P$ , quand l'équilibre entre le liquide et le cristal de silicium est établi. En réinjectant la relation 3.14 dans 3.13, l'enthalpie libre molaire de cristallisation du Si s'écrit :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = RT \ln \left[ \frac{a_{((Si))}(T, P, x_{eq}(T, P))}{a_{((Si))}(T, P, x)} \right] \quad (3.15)$$

et donc, à  $P = P_0$  :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P_0, x) = RT \ln \left[ \frac{a_{((Si))}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0))}{a_{((Si))}(T, P_0, x)} \right] \quad (3.16)$$

où  $x_{eq}(T, P_0)$  est la fraction molaire de silicium dans le liquide à l'équilibre avec le silicium solide sous pression  $P_0 = 1$  bar à température  $T$ . C'est donc la concentration donnée par le diagramme des phases classique à  $T$  et  $P_0$ .

En définitive, l'expression 3.13 se réécrit alors, en tenant compte de la relation 3.16 :

$$\begin{aligned} \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = \\ -RT \ln \left[ \frac{a_{((Si))}(T, P_0, x)}{a_{((Si))}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0))} \right] - [\Delta V_{m,Si}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m,((Si))}(T, x)] \times [P - P_0] \end{aligned} \quad (3.17)$$

### Application à la gouttelette d'alliage : existence et expression du rayon critique

Retournons à la configuration de la croissance VLS où un ensemble de gouttes Au/Si est initialement en contact avec le substrat de silicium. Du fait de leur taille nanométrique, la pression interne en chacune d'elles est élevée et peut atteindre plusieurs kilobars quand leur rayon est de quelques nanomètres. Cette pression  $P$  est donnée par la relation de Laplace, qui, appliquée à une gouttelette sphérique de rayon  $r_g$  s'écrit :  $P - P_0 = 2\sigma_{Au,Si}(T, x)/r_g$ , où  $P_0$  est prise égale à 1 bar.  $\sigma_{Au,Si}(T, x)$  est l'énergie de surface de la goutte de rayon  $r_g$ , de composition  $x$ , à la température  $T$ .

Ainsi, dans le cas de la goutte, l'enthalpie libre molaire de cristallisation s'écrit, en prenant en compte l'équation de Laplace :

$$\begin{aligned} \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = \\ -RT \ln \left[ \frac{a_{((Si))}(T, P_0, x)}{a_{((Si))}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0))} \right] - [\Delta V_{m,Si}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m,Si}(T, x)] \times \left[ \frac{2\sigma_{Au,Si}(T, x)}{r_g} \right] \end{aligned} \quad (3.18)$$

soit encore, en écrivant les activités comme le produit d'un coefficient d'activité  $\gamma$  et de la fraction molaire de silicium ( $a_{((Si))}(T, P, x) = \gamma(T, P, x) \times x$ ) :

$$\begin{aligned} \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = \\ -RT \ln \left[ \frac{\gamma(T, P_0, x) \times x}{\gamma_{eq}(T, P_0) \times x_{eq}(T, P_0)} \right] \\ - [\Delta V_{m,Si}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m,Si}(T, x)] \times \left[ \frac{2\sigma_{Au,Si}(T, x)}{r_g} \right] \end{aligned} \quad (3.19)$$

$\gamma(T, P_0, x)$  et  $\gamma_{eq}(T, P_0)$  sont respectivement les coefficients d'activité correspondant aux concentrations  $x$  et  $x_{eq}(T, P_0)$ <sup>2</sup>. Le terme  $RT \ln[\gamma_{Si}(T, P_0, x)/\gamma_{Si}^{eq}(T, P_0)x^{eq}(T, P_0)]$  sera désigné par la suite comme le terme de sursaturation ( $x > x_{eq}(T, P_0)$ ).

Comme la cristallisation n'est pas possible d'un point de vue thermodynamique quand  $\Delta G_{m, Si}^{crist}(T, P, x) \geq 0$ , la condition  $\Delta G_{m, Si}^{crist}(T, P, x) = 0$ , nous permet de définir formellement un rayon de goutte critique,  $r_{g,c}$ , pour la croissance du nanofil, qui dépend de la sursaturation :

$$r_{g,c} = - \frac{2 \times [\Delta V_{m, Si}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m, Si}(T, x)] \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{RT \ln \left[ \frac{\gamma(T, P_0, x)}{\gamma_{eq}(T, P_0)} \times \frac{x}{x_{eq}(T, P_0)} \right]} \quad (3.20)$$

où  $r_{g,c}$  n'a de réelle signification que s'il est positif. Or, comme mentionné précédemment,  $\Delta V_{m, Si}^{fus}(T, P)$  est négatif pour le silicium et peut être évalué. En revanche, le volume partiel de mélange  $\Delta \bar{V}_{m, Si}$  dans (3.20) est inconnu, mais on s'attend à ce qu'il soit négatif du fait de l'interaction interatomique relativement forte entre Au et Si dans l'état liquide (comme le reflète l'enthalpie de formation du liquide Au/Si qui est négative -  $\Delta H_f \approx -10$  kJ/mole - et l'existence d'un eutectique particulièrement bas) ; autrement dit on s'attend à ce que le silicium dans l'alliage soit plus compact que dans son liquide pur sous-refroidi. Il reste à étudier le signe du dénominateur. C'est l'objet des lignes qui suivent, dans lesquelles nous examinons le rapport des coefficients d'activité,  $\gamma(T, P_0, x)/\gamma_{eq}(T, P_0)$ .

#### Rapport des coefficients d'activité, $\gamma(T, P_0, x)/\gamma_{eq}(T, P_0)$ .

Le coefficient d'activité d'un constituant  $i$  d'un mélange est lié à la variation d'enthalpie libre partielle de ce constituant lors de sa dissolution dans une solution par la relation<sup>3</sup> :

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (3.21)$$

Et donc :

$$\gamma_i = \frac{\exp(\frac{\Delta \bar{G}_i}{RT})}{x_i} \quad (3.22)$$

Or la variation de l'enthalpie libre partielle du constituant  $i$  lors de sa dissolution vaut également :

$$\Delta \bar{G}_i = \Delta_{mix} G + (1 - x_i) \times \frac{\partial \Delta_{mix} G}{\partial x_i} \quad (3.23)$$

où  $\Delta_{mix} G$  l'enthalpie libre **de** mélange, c'est à dire la variation d'enthalpie libre lorsque le mélange est réalisé à partir des  $n_j$  moles de constituants  $j$ , chacun dans le même état physique que le mélange final.<sup>4</sup> L'enthalpie libre de mélange d'un liquide binaire est donnée par :

$$\Delta_{mix} G = \Delta_{mix} G^{(id)}(T, x) + \Delta_{mix} G^{(xs)}(T, x) \quad (3.24)$$

<sup>2</sup>Notation :  $\gamma_{eq}(T, P_0) = \gamma(T, P_0, x_{eq})$

<sup>3</sup>Les relations de cette section sont issues de [157].

<sup>4</sup>Considérons la formation d'une solution liquide homogène (A,B) à partir de  $n_A$  moles de A pur à l'état liquide et  $n_B$  moles de B pur à l'état liquide. Cette transformation est symbolisée comme suit :  $n_A$  moles A +  $n_B$  moles B  $\longrightarrow$  ( $n_A + n_B$ ) moles (A,B). Soit  $X$  une fonction d'état du système. La variation de  $X$  lors de la formation du mélange est  $\Delta_{mix} X = X_{final} - X_{initial}$ , avec  $X_{initial} = n_A \times X_A^* + n_B \times X_B^*$ , et  $X_{final} = n_A \times \bar{X}_A + n_B \times \bar{X}_B$ .  $X_A^*$  et  $X_B^*$  sont les valeurs respectives de la grandeur  $X$  pour une mole de A et une mole de B purs.  $\bar{X}_A$  et  $\bar{X}_B$  sont respectivement les grandeurs partielles molaires de A et B.  $\Delta_{mix} X$  et  $X_{final}$  désignent respectivement une grandeur thermodynamique **de** mélange et **du** mélange.

où  $\Delta_{mix}G^{(id)}(T, x)$  et  $\Delta_{mix}G^{(xs)}(T, x)$  désignent réciproquement l'enthalpie libre de mélange idéal et l'enthalpie libre d'excès de mélange.

L'enthalpie libre de mélange idéal s'écrit, dans le cas du mélange Au/Si :

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G^{(id)}(T, x) &= RT[x \ln(x) + x_{Au} \ln(x_{Au})] \\ &= RT[x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)]\end{aligned}\quad (3.25)$$

Dans le cas du liquide Au/Si, l'enthalpie libre d'excès de mélange peut être modélisée dans l'approche polynomiale de Redlich-Kister [158], via une équation du type :

$$\begin{aligned}\Delta_{mix}G^{(xs)}(T, x) &= x_{Au}x \sum_{k=0}^n (x_{Au} - x)^k L_{Au, Si}^{(k)}(T) \\ &= x(1 - x) \sum_{k=0}^n (1 - 2x)^k L_{Au, Si}^{(k)}(T)\end{aligned}\quad (3.26)$$

où

$$L_{Au, Si}^{(k)}(T) = a_{Au, Si}^{(k)} + b_{Au, Si}^{(k)} \times T \quad (3.27)$$

Les coefficients  $L_{Au, Si}^{(k)}(T)$  sont des fonctions linéaires de la température, c'est-à-dire que  $a_{Au, Si}^{(k)}$  et  $b_{Au, Si}^{(k)}$  correspondent à des valeurs d'enthalpie et d'entropie d'excès de mélange, indépendantes de la température. Hypothèse qui se justifie du fait qu'aucune variation sensible de l'enthalpie de mélange n'ait été déterminée expérimentalement [158].

Les valeurs des différents coefficients obtenus par Chevalier [158] sont regroupées dans le tableau 3.1.

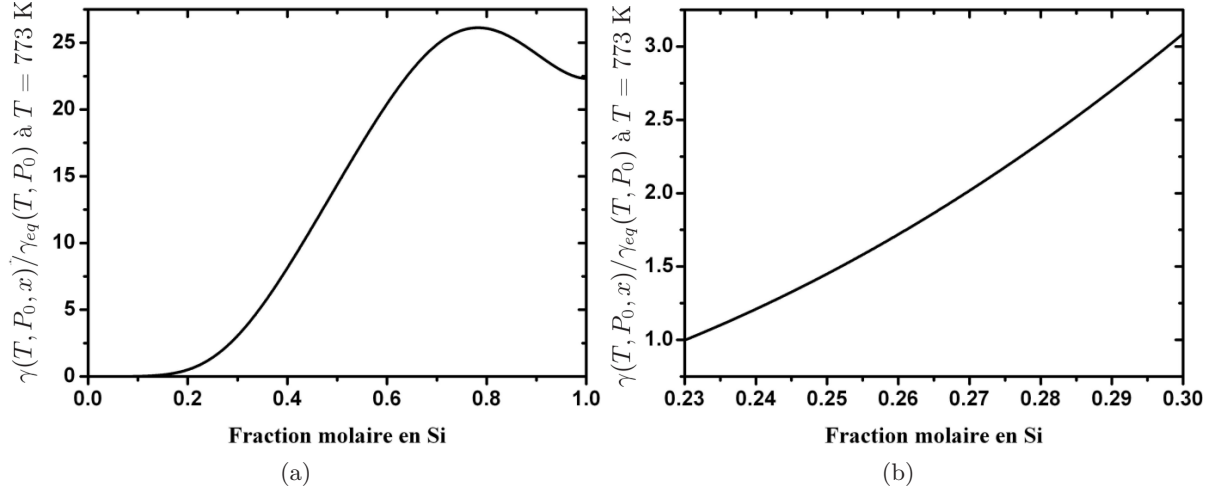
Après calculs, la variation d'enthalpie libre partielle du Si lors de sa dissolution dans la goutte d'Au/Si s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta \overline{G}_{Si}(T, x) &= RT \ln(x) \\ &+ L_{Au, Si}^{(0)}(T) \times (1 - x)^2 + L_{Au, Si}^{(1)}(T) \times (1 - 6x + 9x^2 - 4x^3) \\ &+ L_{Au, Si}^{(2)}(T) \times (1 - 10x + 29x^2 - 32x^3 + 12x^4) \\ &+ L_{Au, Si}^{(3)}(T) \times (1 - 14x + 61x^2 - 116x^3 + 100x^4 - 32x^5)\end{aligned}\quad (3.28)$$

Par conséquent, le coefficient d'activité du silicium dans l'alliage Au/Si liquide s'écrit :

$$\begin{aligned}\gamma(T, P_0, x) &= \frac{1}{x} \times \exp\left[\frac{1}{RT} \times \right. \\ &\left. (L_{Au, Si}^{(0)}(T) \times (1 - x)^2 + L_{Au, Si}^{(1)}(T) \times (1 - 6x + 9x^2 - 4x^3) \right. \\ &\left. + L_{Au, Si}^{(2)}(T) \times (1 - 10x + 29x^2 - 32x^3 + 12x^4) \right. \\ &\left. + L_{Au, Si}^{(3)}(T) \times (1 - 14x + 61x^2 - 116x^3 + 100x^4 - 32x^5))\right]\end{aligned}\quad (3.29)$$

On en déduit le rapport  $\gamma(T, P_0, x)/\gamma_{eq}(T, P_0)$  à  $T = 773$  K, lequel est représenté en fonction de la fraction molaire de Si dans la goutte, sur la figure 3.3. Sur l'intervalle  $[0.23; 0.30]$ , il est supérieur à 1 et croît avec la concentration en silicium dans la goutte (cf. fig. 3.3.b.). Le terme de sursaturation  $RT \ln[\gamma(T, P_0, x)x/\gamma_{eq}(T, P_0)x_{eq}(T, P_0)]$  est donc positif. Le rayon critique donné par la relation 3.20 est positif.



**Fig. 3.3:**  $\gamma_{Si}(T, P_0, x) / \gamma_{Si}^{eq}(T, P_0)$  à  $T = 773$  K vs  $x$ . (a) Pour toute la gamme de  $x$ . (b) Pour  $x \in [0.23; 0.30]$

k	$a_{Au, Si}^{(k)}(\text{J})$	$b_{Au, Si}^{(k)}(\text{J.K}^{-1})$
0	-23863.9	-16.23438
1	-20529.55	-6.03958
2	-8170.50	-4.27320
3	-33138.25	26.56665

**Tab. 3.1:** Valeurs des coefficients thermodynamiques, selon [158].

## Conclusions

Il existe donc un rayon critique de goutte pour la cristallisation du Si, exprimé par la relation (3.20). Il dépend de la sursaturation de la goutte en silicium. Plus la sursaturation est grande, plus le rayon critique  $r_{g,c}$  est petit. À  $T$  donnée, il ne pourra y avoir cristallisation à partir d'une goutte de rayon  $r$  et de composition en silicium  $x$ , que si, pour cette composition, le rayon  $r$  de la goutte en question est supérieur au rayon critique relatif à cette composition.

Il faut souligner que l'existence d'un tel rayon critique, due en premier lieu à la haute pression interne dans la goutte nanométrique, ne devient effective que grâce à la spécificité physique du silicium d'être plus compact à l'état liquide qu'à l'état solide ( $\Delta V_{m, Si}^{fus} < 0$ ). C'est pourquoi, des conclusions identiques pourraient être tirées pour toute sorte de nanofils, du moment que la dernière condition est remplie, comme c'est le cas pour le Ge [156], le Ga [159], le Bi [156], le Ce [160], le La [161] et le Pr [161].

Il est à noter également que le rayon critique tel qu'il est défini doit être distingué de ce qu'il serait dans la théorie classique thermodynamique traitant de la nucléation. En d'autres termes, le rayon critique donné par l'équation (3.20) est une condition nécessaire à la croissance des nanofils mais n'en saurait être une condition suffisante, du fait de phénomènes possibles de nucléation.

Enfin l'expression du rayon critique que nous déterminons est cohérente avec l'effet Gibbs-Thomson. (Voir annexe D.)

### 3.1.3 Confrontation à l'expérience

Dans le but de comparer la valeur de  $r_{g,c}$  avec celles des rayons critiques expérimentaux, nous évaluons la relation (3.20) à  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (773 K).

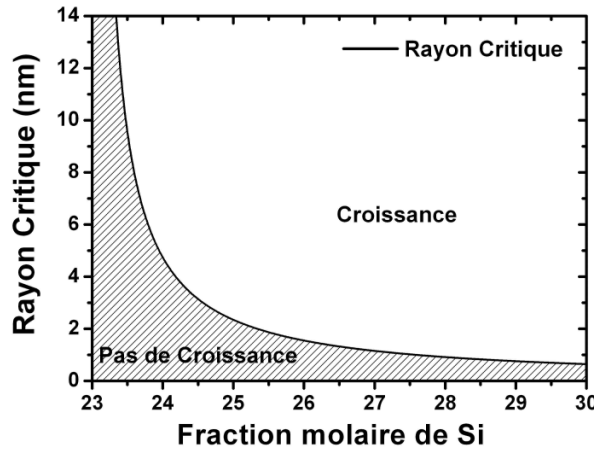
$\Delta V_{m,Si}^{fus}$  est évalué à partir des données relatives à la température de fusion,  $\Delta V_{m,Si}^{fus}(T_{Si}^{fus}) = -0.117 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$ , et après correction en température, en utilisant les coefficient de dilatation thermique<sup>5</sup> du silicium solide [163] :  $\alpha_{Si}^s = (1/V_{Si}^s) \times (\partial V_{Si}^s / \partial T)_P$  ; et liquide [163] :  $\alpha_{Si}^l = (1/V_{Si}^l) \times (\partial V_{Si}^l / \partial T)_P$ , pris comme constants dans l'intervalle de surfusion jusqu'à  $T = 773 \text{ K}$ . Ce qui mène à  $\Delta_{m,Si}^{fus}(T = 773\text{K}) = -0.245 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$ .

Comme le coefficient de dilatation thermique du silicium liquide est plus élevé que celui du cristal, et que l'extrapolation sous le point de fusion est importante, cela mène à une correction en température significative de  $\Delta V_{m,Si}^{fus}$  à 773 K. Quoi qu'il en soit la valeur absolue de  $\Delta V_{m,Si}^{fus}$  est sans doute surestimée dû au fait que l'on prenne comme constant le coefficient de dilatation thermique du silicium liquide sur la large gamme de température considérée ici.

Comme dit auparavant, on s'attend à ce que le volume molaire partiel de mélange du silicium dans l'alliage liquide Au/Si,  $\Delta \bar{V}_{m,Si}$ , soit négatif. Si tel est le cas, l'effet du volume partiel s'ajoute à celui de la variation négative du volume molaire à la fusion. À cause du manque de données  $\Delta \bar{V}_{m,Si}$  ne sera pas pris en compte dans la suite.

Du fait des fortes interactions atomiques dans le liquide Au/Si, il a été prouvé [163] que l'énergie de surface du liquide Au/Si ne varie pas significativement avec la concentration du silicium pour une gamme de concentration  $0 < x < 30\%$ . Ainsi la valeur de l'énergie de surface du liquide Au/Si a été prise égale à celle de l'or pur [164] ( $\sigma_{Au} = 1.145 \text{ J.m}^{-2}$ ) mais après correction en température, de la température de fusion du silicium à  $T = 773\text{K}$  et avec un coefficient  $d\sigma/dT = -0.19 \times 10^{-5} \text{ J.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  [165], ce qui mène à  $\sigma_{Au,Si} = 1.25 \text{ J.m}^{-2}$ .

Sur la base des données précédentes, la variation de  $r_{g,c}$  en fonction de  $x$  est représentée sur la figure 3.4,  $x^q(T, P_0)$  étant égal à 23% à 773 K [119].



**Fig. 3.4:** Rayon critique et rapport des coefficients d'activité en fonction de la fraction molaire du silicium.

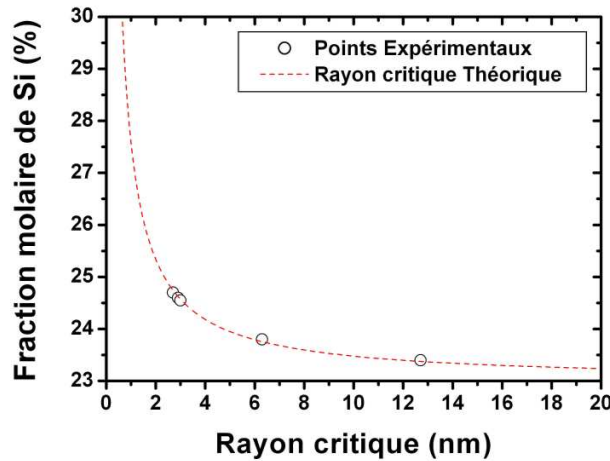
La condition critique concernant la force motrice pour la croissance de branches et, plus

<sup>5</sup>Dans l'application présente, on peut négliger l'effet de la compressibilité quand on intègre l'équation 3.12, bien que l'effet du coefficient de dilatation thermique soit pris en compte, en considérant que les coefficients de compressibilité du silicium liquide et solide sont faibles, et ce d'autant plus que le Si liquide est fortement sous refroidi dans notre cas (900 °C) ; voir [162].



généralement, de nanofils de faible diamètre, donnée par la présente analyse thermodynamique, apparaît en bon accord avec les résultats expérimentaux, lesquels montrent que la possibilité de croissance des fils dépend de la pression partielle de précurseur. La sursaturation étant vraisemblablement une fonction croissante de la pression partielle du gaz précurseur, les résultats expérimentaux et théoriques confirment que le paramètre pertinent pour rendre possible la croissance est la sursaturation dans la gouttelette de Au/Si, représentée dans la présente approche par le terme de sursaturation.

A chaque rayon minimum de branche, on peut associer un rayon critique de goutte expérimental,  $r_{b,min} \approx r_{g,c}$ , dans le but d'estimer la quantité de silicium dans la gouttelette Au/Si nécessaire à la croissance des branches de Si (à  $T = 500^\circ \text{C}$ ). La figure 3.5 représente la quantité de silicium dans la goutte de Au/Si (à  $T = 773\text{K}$ ) en fonction du rayon critique expérimental de goutte. Pour les gouttes de rayons inférieurs à 3 nm, la concentration de silicium dans la goutte de Au/Si comprises entre 25.1 et 25.4 %, alors qu'elle est de 23 % pour le matériau massif à l'équilibre, ce qui est la limite de la courbe pour une extrapolation à des rayons infinis. Si on extrapole la courbe pour les faibles rayons, on peut prédire à combien devrait s'élever la quantité de silicium dans la goutte de Au/Si pour faire croître des branches de diamètres inférieurs à 1 nm : il faudrait  $x > 27.7\%$ .



**Fig. 3.5:** Fraction molaire du silicium dans la goutte, exprimée en pourcentage atomique, en fonction du rayon critique de la gouttelette Au/Si

### 3.1.4 Conclusions

En définitive, nous avons démontré, par l'expérience, l'existence d'un rayon critique pour la croissance VLS des nanofils de silicium et la dépendance de ce rayon avec la pression partielle du précurseur gazeux. Nous avons proposé une origine thermodynamique qui établit quantitativement la dépendance du rayon critique en fonction de la sursaturation en silicium dans la gouttelette de Au/Si. Ces résultats sont une avancée dans la compréhension des procédés physiques qui régissent la croissance des nanofils de faible diamètre ( $< 10 \text{ nm}$ ) dans le système Au/Si et ils peuvent être étendus à tout matériau ayant une densité atomique plus importante à l'état liquide qu'à l'état cristallin.

## 3.2 Croissances subeutectiques - Système Or-Si

Nous avons mené des croissances de branches à des températures sous celle de l'eutectique macroscopique. Nous présentons ici les résultats obtenus accompagnés d'une discussion visant à identifier quelles peuvent être les mécanismes de croissance mis en jeu.

### 3.2.1 Protocole expérimental

Comme dans le cas précédent nous procédons en deux étapes successives.

Après retrait de l'oxyde natif et dépôt d'or (cf. § 2.2, page 57), les substrats sont introduits dans le réacteur CVD, recuits à 850 °C, la température est ramenée à 650 °C et le silane est mélangé au dihydrogène, pour faire croître des fils dont on sait qu'ils sont couverts d'or (cf. § 2.3.5, page 69). Après cette croissance, une seconde croissance est menée, sous  $P_{SiH_4} = 1.023$  mbar à  $T \leq 363$  °C ( $T \in [260; 360$  °C]), pour obtenir des nanobranches (SiN-Brs) à partir des particules d'or. Cette seconde croissance est menée sous une pression partielle de silane de 1.023 mbar.

### 3.2.2 Quel mécanisme de croissance ?

On obtient des branches pour toute la gamme [260 ; 360 °C]. Le tronc ne croît plus, sauf pour les durées de croissance les plus longues ( $\tau_c \geq 6$  heures - nous en reparlerons plus loin).

Pour les durées de croissance les plus courtes (40 min - 60 min), le tronc ne semble pas continuer sa croissance. En effet, la présence de branches de même longueur est présente sur tout le tronc, jusqu'à la base de la goutte, comme observé sur la figure 3.6. Or si le tronc continuait sa croissance, on aurait soit la présence de branches de longueur décroissante linéairement dans l'hypothèse où la goutte principale relargue de l'or sur les flancs pouvant induire la croissance de nouvelles branches ; soit une zone sans branche, dans l'hypothèse où la croissance du tronc se poursuit sans relarguer d'or.

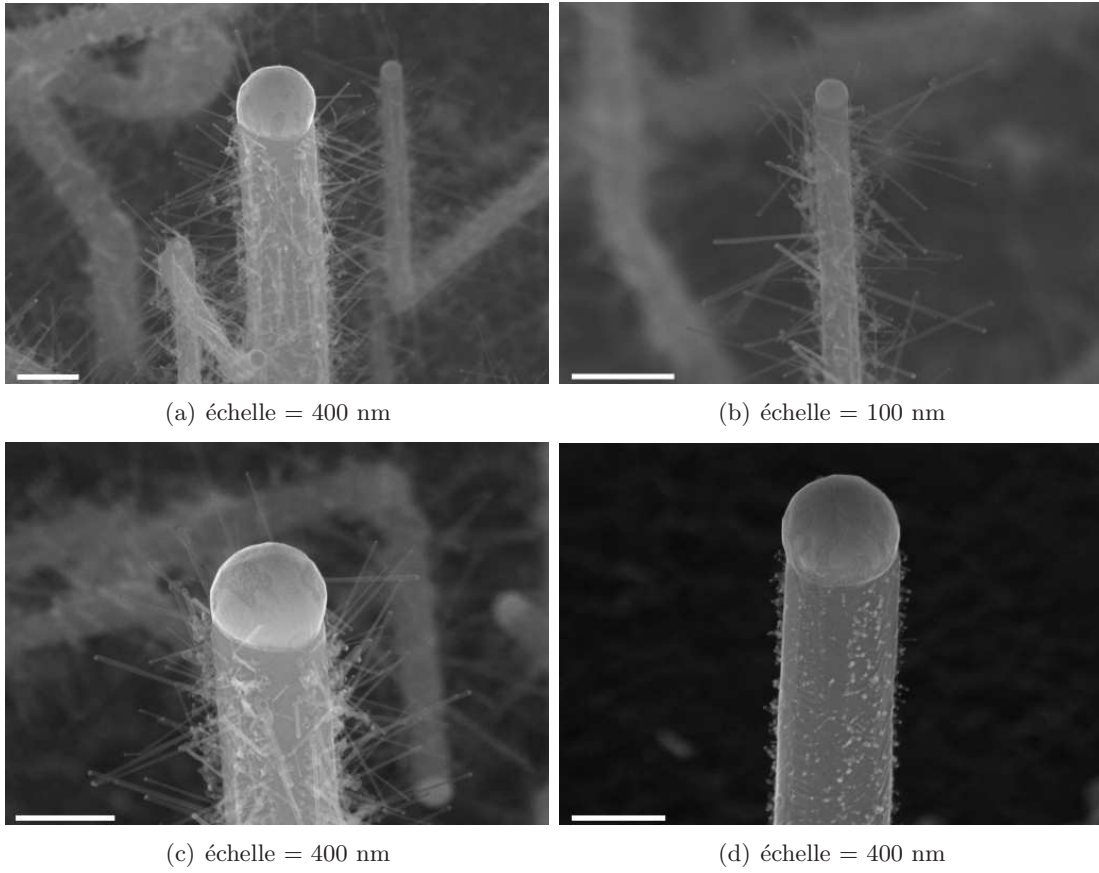
A plus longue durée de dépôt, il existe une zone dépourvue de fils à la base du catalyseur principal. En outre cette zone présente un aspect atypique (cf. figure 3.7.)

Ces observations suggèrent que, dès que  $T < T_e$ , les troncs arrêteraient de croître par VLS, alors que les branches croissent.

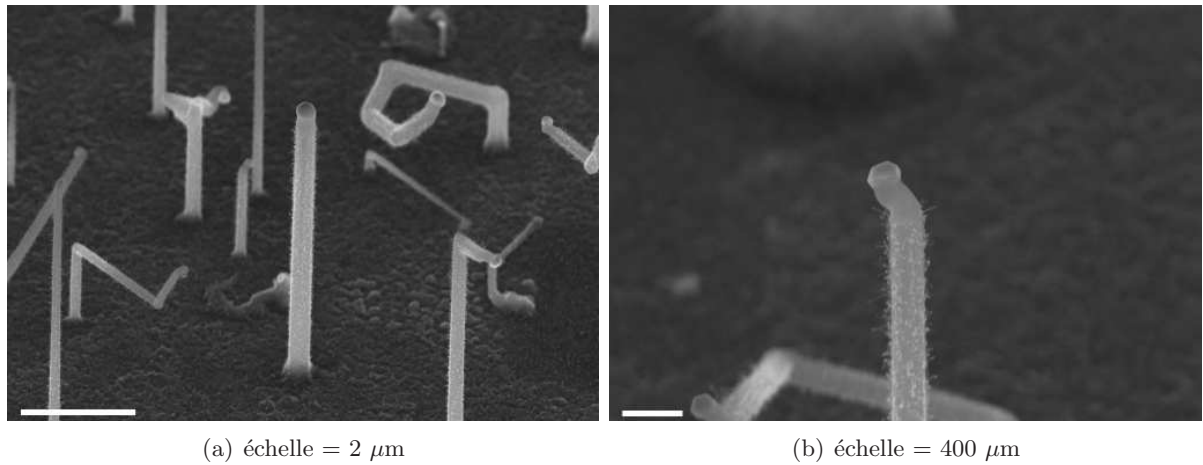
Il n'est pas évident de savoir par quel mécanisme croissent les branches. La présence du catalyseur en extrémité de branche reste observable, et indique que les fils croissent ou par VLS ou par VSS. Toutefois, l'observation de la forme des catalyseurs est rendue difficile du fait la taille de ces derniers, et ne donne pas d'indication sur le mécanisme qui a pu gouverner la croissance des fils. En outre, Kodambaka et al. [166] ont montré, dans le cas d'un système similaire au notre, le système Au/Ge, que pour une température sous-eutectique donnée, les fils pouvaient croître à la fois par VSS et VLS, et que selon le cycle de température subi par un fil, ce dernier pouvait croître par VSS à une température donnée, et croître par VLS à un autre moment à cette même température. Si les branches croissent par VLS, cela suppose que les gouttelettes soient liquides, soit parce qu'elles sont en surfusion, soit parce que leur petitesse entraîne une modification du diagramme des phases.

Existe-t-il une transition entre croissance VLS et VSS pour les branches ? Pour répondre à cette question nous nous proposons de regarder la vitesse de croissance des branches en fonction de la température. En effet, il est connu que les vitesses de croissance par VSS sont un à deux ordres de grandeurs inférieures à celles de la VLS, tout chose étant égale par ailleurs.

La figure 3.8 représente la vitesse de croissance des branches en fonction de l'inverse de la température. Pour certains points, un refroidissement supplémentaire jusqu'à la température

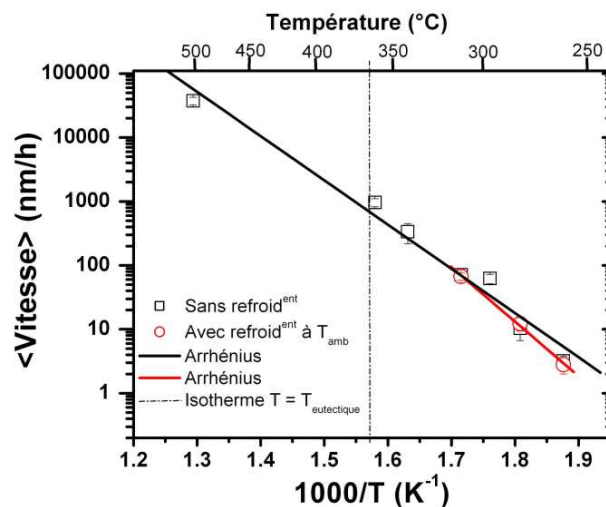


**Fig. 3.6:** Fils branchés. (a)-(c)  $T = 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_d = 30\text{ min}$ ; (d)  $T = 310\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_d = 1\text{ heure}$ . Ces fils présentent des fils de même longueur tout le long du tronc, et spécialement sous le catalyseur.



**Fig. 3.7:** Fils branchés obtenus à  $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_d = 8\text{ heures}$ . Il existe une zone dénudée de branches à la base du catalyseur.

ambiante est effectué entre la croissance du tronc et celle des branches, afin de voir, si dans l'hypothèse où les branches croîtraient par VLS, leur état liquide serait dû à une surfusion ou à une réelle fusion dû à un changement du diagramme des phases.



**Fig. 3.8:** Vitesse de croissance (en échelle logarithmique) des branches en fonction de l'inverse de la température de croissance.

Aucune cassure n'apparaît sur la courbe, ce qui indiquerait qu'il n'y a pas de transition abrupte entre croissance VLS et croissance VSS dans la gamme de température observée. Cela est assez cohérent avec les observations de Kodambaka et al. dans le cas Au/Ge où à une température donnée les deux mécanismes de croissance coexistent. En effet, nous regardons ici une vitesse moyenne, qui intègre une population de branches de longueurs différentes, donc celles obtenues par VLS et celles obtenues par VSS.

Les expériences avec un refroidissement jusqu'à température ambiante entre la croissance du tronc et celle des branches ne font pas apparaître de différence notable dans la vitesse moyenne de croissance.

L'énergie d'activation tirée du graphe 3.8 vaut  $132 \pm 9$  kJ/mol, ce qui est plus élevé que celles décrites au §.2.4.4.

### 3.2.3 Conclusion

Des structures branchées ont été obtenues à des températures allant jusqu'à 100 °C sous l'eutectique macroscopique. Dans ces gammes de températures, la croissance VSS des troncs a été observée. Pour autant, nos observations ne nous ont pas permis de conclure quant à la nature du mécanisme gouvernant la croissance des branches. Vraisemblablement, il y a coexistence de croissance VSS et de croissance VLS. L'énergie d'activation de croissance des branches est de l'ordre de 130 kJ/mol dans cet intervalle de température étudié.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressé à la croissance de structures branchées.

Dans un premier temps, une étude expérimentale, couplée à une approche thermodynamique, nous a permis de déterminer une condition nécessaire à la croissance de nanobranche (et de nanofils) de faible diamètre (i.e.  $< 10$  nm), par croissance VLS. Nous avons en effet montré, par l'expérience, l'existence d'un rayon critique pour la croissance VLS des nanofils de silicium et la dépendance de ce rayon avec la pression partielle du précurseur gazeux. Nous avons proposé une origine thermodynamique qui établit quantitativement la dépendance du rayon critique en fonction de la sursaturation en silicium dans la gouttelette de Au/Si.

Dans un second temps, des structures branchées ont été obtenues à des températures allant jusqu'à  $100^\circ$  sous l'eutectique. Dans ces gammes de températures, la croissance VSS des troncs a été observée. Pour autant, nos observations ne nous ont pas permis de conclure quant à la nature du mécanisme gouvernant la croissance des branches. Vraisemblablement, il y a coexistence de croissance VSS et de croissance VLS. L'énergie d'activation de croissance des branches est de l'ordre de  $130$  kJ/mol dans cet intervalle de température étudié.



## Chapitre 4

# Croissance assistée par siliciures métalliques

### Sommaire

<b>Introduction . . . . .</b>	<b>123</b>
<b>4.1 Généralités sur les siliciures de métal . . . . .</b>	<b>124</b>
<b>4.2 Croissance à partir de PtSi sur Si(1 0 0) . . . . .</b>	<b>125</b>
4.2.1 Conditions expérimentales . . . . .	125
4.2.2 Formations des catalyseurs . . . . .	126
4.2.3 Croissance . . . . .	128
4.2.4 Conclusion . . . . .	132
<b>4.3 Croissance en présence d'HCl . . . . .</b>	<b>134</b>
4.3.1 Catalyseur PtSi sur substrat Si (1 0 0) . . . . .	134
4.3.2 Catalyseur Pt sur Si(1 1 1) . . . . .	140
4.3.3 NiSi . . . . .	143
4.3.4 Catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Si}_y$ . . . . .	146
4.3.5 Autres catalyseurs . . . . .	149
4.3.6 Conclusions . . . . .	149
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>150</b>

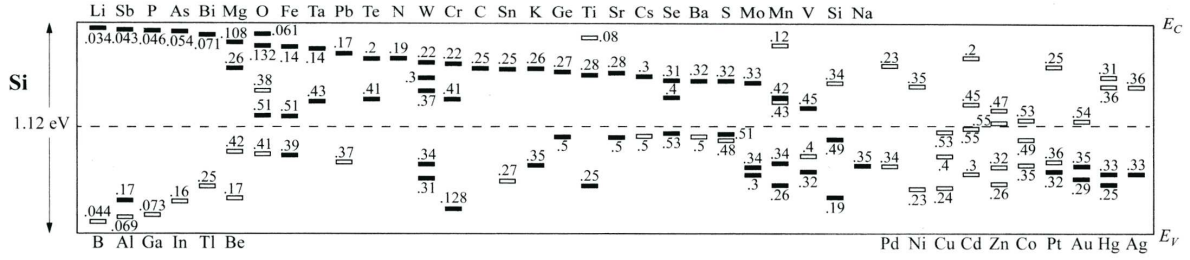
### Introduction

De nombreux matériaux, parmi lesquels plusieurs des métaux utilisés pour la croissance des NFs Si par VLS ont le désavantage, du point de vue du microélectronicien, de produire des défauts de niveaux profonds dans le silicium. Ces niveaux sont dits *profonds*, au sens où leurs énergies d'ionisation sont proches du centre de la bande interdite du silicium. Ils agissent en tant que centre de recombinaison à fort rendement, ce qui a pour effet de diminuer la durée de vie des porteurs au sein du matériau. Ils agissent donc directement sur les caractéristiques des transistors, des diodes électroluminescentes, et autres dispositifs électroniques et opto-électroniques, en offrant un état intermédiaire à l'intérieur de la bande interdite.

Cette caractéristique est d'autant plus préjudiciable que le matériau qui la présente diffuse facilement dans le silicium. Ce qui impose aux technologues de mettre en place des procédés pour empêcher ces diffusions.



Le fer (Fe), le germanium (Ge), le strontium (Sr), le césium (Cs), le sélénium (Se), le baryum (Ba), le soufre (S), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le zinc (Zn), le cobalt (Co), l'or (Au) ont des énergies d'ionisation proche du milieu de la bande interdite du silicium [167]. La figure 4.1, montre les énergies d'ionisation pour différents matériaux. Les niveaux sous le milieu de la bande interdite sont mesurés depuis  $E_V$ , l'énergie du haut de la bande de valence du silicium ; les niveaux au-dessus du milieu de la bande interdite sous mesurées à partir de  $E_C$ , l'énergie du bas de la bande de conduction.



**Fig. 4.1:** Énergies d'ionisation mesurées pour différentes impuretés dans le silicium. Les niveaux sous le milieu de la bande interdite sont mesurées depuis  $E_V$ . Les niveaux au-dessus du milieu de la bande interdite sont mesurées depuis  $E_C$ . Les barres pleines représentent les niveaux donneurs ; les barres creuses représentent les niveaux accepteurs. (D'après [167].)

Nous avons donc cherché à utiliser des catalyseurs qui ne présentent pas cet effet. Et c'est vers les catalyseurs siliciurés, déjà utilisés en microélectronique pour réaliser des contacts notamment, que nos regards se sont tournés.

Ce chapitre est donc purement prospectif : il s'agit de balayer un ensemble de catalyseurs siliciurés et de décrire les tendances générales observées lors des croissances des NFs Si.

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans un premier temps, quelques généralités sur les siliciures étudiés. Puis nous présenterons des études menées sur des substrats PtSi/Si(1 0 0). Dans un second temps nous verrons quel peut être l'impact d'un ajout d'HCl au mélange gazeux lorsqu'on utilise différents catalyseurs siliciures.

## 4.1 Généralités sur les siliciures de métal

Les couches minces de siliciures métalliques font partie intégrante des dispositifs de microélectroniques. Ils sont utilisés comme contacts ohmiques, contacts à barrière Schottky, grilles, drain, sources de transistors, interconnexions locales et barrières de diffusion [168]. Plus précisément, en ce qui concerne le dispositif MOS, les siliciurations sont utilisées pour diminuer les résistances d'accès, dont l'augmentation significative, due à la miniaturisation des dispositifs, a des répercussions directes sur les temps de réaction des dispositifs [169, 170].

En microélectronique, pour les métallisations des dispositifs à circuits intégrés, on utilise les siliciures de métaux de transition, y compris les siliciures de métaux quasi-nobles et les siliciures de métaux réfractaires [168]. Les exigences générales sont : une basse résistivité ; une bonne adhésion au Si ; une basse résistance de contact avec le Si ; une hauteur de barrière Schottky adéquate ou ohmique avec le Si fortement dopé ( $n^+ - p^+$ ) ; une bonne stabilité thermique ; une morphologie appropriée pour les lithographies et gravures ultérieures ; une haute résistance à la corrosion ; une haute résistance à l'oxydation ; une bonne adhésion au  $\text{SiO}_2$  et une réaction minimale avec lui ; une basse contrainte d'interface, compatible avec les autres étapes de procédé, telles la lithographie et la gravure, minimisant la pénétration de métaux ; une grande résistance à

l'électromigration ; et basse température de formation très peu élevée. La sévérité de certaines de ces contraintes ont fait qu'aujourd'hui, seulement trois siliciures sont retenus pour les dispositifs avancés [168] :  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$ , et  $\text{NiSi}$ .

$\text{PtSi}$  et  $\text{Pd}_2\text{Si}$  ont été utilisés très tôt pour la réalisation des contacts métalliques, afin de diminuer la résistance de contact des alliages d'aluminium, aussi bien qu'en tant que barrière de diffusion, entre les couches d'alliages d'aluminium et le Si. Au début des années 80, quand la largeur de ligne est tombée à environ  $1\ \mu\text{m}$ , différents fabricants ont utilisé de nombreux films de siliciures de métaux réfractaires, tels que,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ , et  $\text{TaSi}_2$ . Pour les technologies  $0.25\ \mu\text{m}$ , le  $\text{TiSi}_2$  a été utilisé presque exclusivement. Pour les dispositifs avec une largeur de lignes de  $0.18\ \mu\text{m}$  et moins,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{CoSi}_2$  et  $\text{NiSi}$  sont retenus [168].

En ce qui concerne la croissance des NFs Si par CVD assistée par des siliciures métalliques, la présence d'un oxyde qui passive le siliciures peut annihiler ses propriétés de catalyseurs. Il faut donc pouvoir retirer aisément cette couche d'oxyde. Nous retiendrons donc en priorité les siliciures métalliques qui s'oxydent à l'air en  $\text{SiO}_x$ , plutôt qu'en  $\text{MO}_x$  ou en  $\text{MSi}_x\text{O}_y$ . En effet, la silice est facilement retirable par une gravure humide HF. La formation d'oxydes métalliques quant à elle, est plus problématique dans la mesure où elle impose des stratégies plus complexes pour les réduire.

L'oxydation des siliciures métalliques a été étudiée par différents auteurs. A. Cros et al. se sont intéressés à l'oxydation, à température ambiante, des siliciures de Ni [171] ( $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{Si}_{20}$  (amorphe)), de palladium [171, 172] ( $\text{Pd}_2\text{Si}$ ,  $\text{PdSi}$ ,  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  (amorphe)) et de platine [171] ( $\text{Pt}_2\text{Si}$  et  $\text{PtSi}$ ). Leurs résultats montrent que pour les siliciures  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ,  $\text{NiSi}$ ,  $\text{NiSi}_2$ ,  $\text{Pt}_2\text{Si}$ ,  $\text{PtSi}$ ,  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ , le métal ne s'oxyde pas. L'oxyde de surface est seulement constitué d'oxyde de silicium. Par contre, dans le cas de  $\text{Ni}_3\text{Si}$  et  $\text{Ni}_{80}\text{Si}_{20}$ , à la fois le Ni et le Si s'oxydent. Le nickel s'oxyde dans ce cas en  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , qui peut être réduit par un recuit à  $300\ ^\circ\text{C}$  sous ultra-vide. S. Valeri et al. font des observations similaires [173]. L'oxydation à température ambiante du  $\text{TiSi}_2$  [174] produit un mélange de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$ . Un recuit entre  $400$  et  $600\ ^\circ\text{C}$  sous ultra-vide provoque une réduction du  $\text{TiO}_2$  en sous-oxydes. À  $800\ ^\circ\text{C}$ , tous les oxydes disparaissent, et la surface redevient une surface de siliciure propre. L'oxydation du siliciure de Co ( $\text{CoSi}_2$ ) à température ambiante a été étudiée par K. Prabhakaran et al. [175], qui montrent que la surface du  $\text{CoSi}_2$  s'oxyde en  $\text{SiO}_2$ .

## 4.2 Croissance à partir de PtSi sur Si(1 0 0)

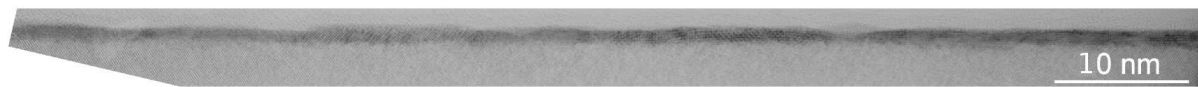
Nous regardons ici la croissance de NFs Si sur substrat Si(100), induite par le siliciure de platine PtSi.

### 4.2.1 Conditions expérimentales

Une couche de platine (Pt) de  $1.2\ \text{nm}$  d'épaisseur est déposée par PVD (physical vapor deposition - dépôt physique en phase vapeur) sur un substrat de Si(100) préalablement désoxydé. Le film est recuit à  $550\ ^\circ\text{C}$ , sous Ar pendant 60 secondes pour former du PtSi par des réactions chimiques en phase solide. Le Pt excédentaire qui n'a pas réagi est retiré par un bain de d'eau régale ( $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{HNO}_3$ ).

La figure 4.2 montre un film de PtSi regardé par TEM en section transverse. Il est polycristallin et son épaisseur est d'environ  $1.2\ \text{nm}$ .

Après un bain dans une solution HF - 10 % puis rinçage à l'eau dé-ionisée et séchage sous flux d'azote, les échantillons sont introduits dans le réacteur CVD. Avant croissance, les échantillons sont recuits à  $800\ ^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes sous un flux de  $\text{H}_2$  dont le débit,  $D_{\text{H}_2}^V$ , est de 3,7



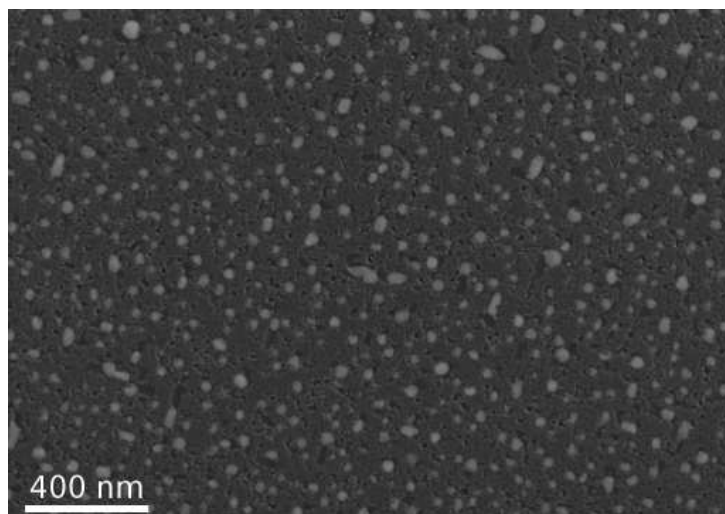
**Fig. 4.2:** Coupe TEM d'un film de PtSi. Le film a une épaisseur de 1.2 nm.

l/min. Ensuite la température est ramenée à la température de croissance ( $T_C$ ). Quand  $T_C$  est atteinte, le  $\text{SiH}_4$ , avec un débit  $D_{\text{SiH}_4}^V$ , est dilué dans le  $\text{H}_2$  injecté dans la chambre. La pression totale,  $P$ , est maintenue à 20 mbar (2 kPa).

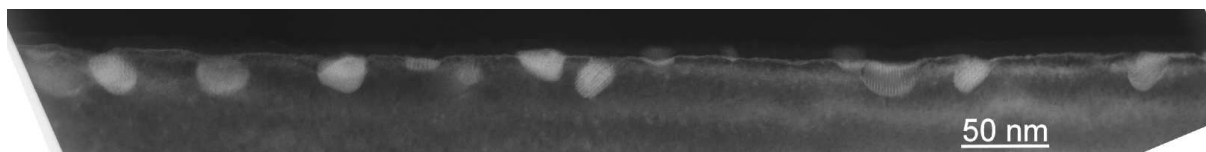
Le flux de silane et le four sont coupés à la fin du temps de dépôt, noté  $\tau_d$ . Après refroidissement jusqu'à température ambiante, les NFs Si sont retirés du bâti, pour être observés par microscopie électronique.

#### 4.2.2 Formations des catalyseurs

La figure 4.3 montre un exemple d'îlots de PtSi formés par recuit du film mince à 800 °C sous atmosphère d' $\text{H}_2$ . Le temps de recuit est de 30 minutes et permet d'obtenir des particules de diamètre  $< 100$  nm. Dans ce cas précis, la taille moyenne des particules est de  $45 \pm 11$  nm de diamètre par 5 nm de haut, avec une densité globale de  $1.4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \pm 20 \%$ .



(a)

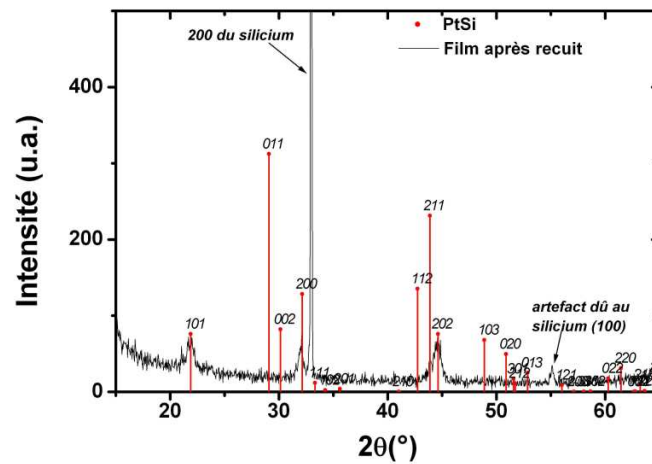


(b)

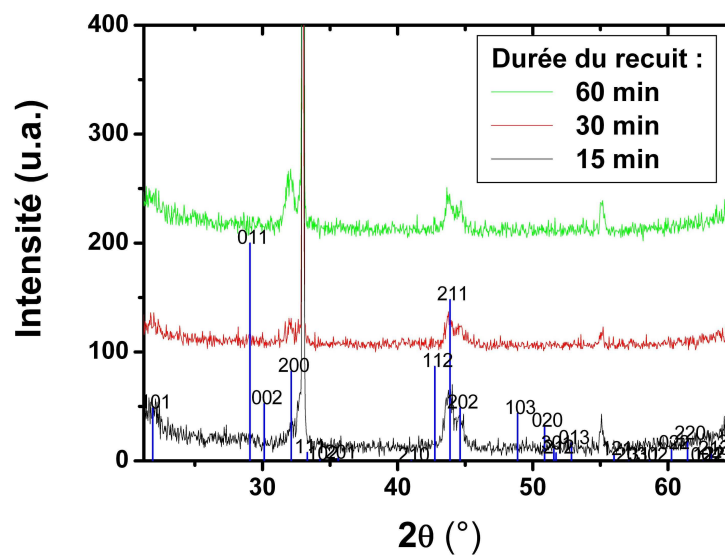
**Fig. 4.3:** Îlots formés par recuit du film de PtSi sur Si(001). (a) Vue en surplomb en MEB. (b) Vue en coupe transversale par TEM. Les îlots ont un diamètre moyen de  $45 \pm 11$  nm et font 20 nm de haut. La densité globale des îlots à la surface du Si (0 0 1) est de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \pm 20 \%$ .

Des mesures en diffraction X (figure 4.4) montrent qu'après recuit, les îlots sont du PtSi (orthorhombique) avec deux directions de croissance principale  $[1\ 0\ 1]$  et  $[2\ 0\ 0]$ . Ce dernier

point a déjà été rapporté [176], et il a été montré que le PtSi peut être formé au-dessus de 600 °C, avec l'apparition d'îlots au-dessus de 800 °C [177].



**Fig. 4.4:** Diffractogramme X sur les îlots de  $Pt_xSi_y$  formés lors du recuit. Les mesures montrent que les îlots sont du PtSi (orthorhombique) avec deux directions de croissance principale  $[1\ 0\ 1]$  et  $[2\ 0\ 0]$ . (Hervé Roussel, LMGP.)



**Fig. 4.5:** Mesure de diffraction X sur Si(100) avec îlots de PtSi formés lors de recuits de différentes durées. Les diffractogrammes sont identiques quelle que soit la durée de recuit. (Hervé Roussel, LMGP.)

La durée du recuit n'a pas d'influence d'un point de vue cristallographique : comme on peut le voir sur la figure 4.5, les diffractogrammes ne font pas apparaître de différence significative pour des durées de recuit différentes.

### 4.2.3 Croissance

#### 4.2.3.1 Quel mécanisme de croissance ?

Après formation des îlots, les échantillons sont exposés au silane dilué dans le dihydrogène pour réaliser la croissance. La température est comprise entre 500 °C et 800 °C. La figure 4.6 montre des fils issus d'une croissance à 500 °C,  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $\tau_d = 30$  min. La présence de particules métallique à l'extrémité supérieure des fils est observable. Mais contrairement, au cas de l'or, ces particules ne sont pas sphériques, mais ont une forme aplatie. Un détail en TEM d'un fil du même échantillon est donné sur la figure 4.7, observé selon la direction  $[1\ 1\ 0]$  du substrat. Le catalyseur est clairement cristallin, avec une orientation  $[1\ 0\ 1]$ . Les clichés de diffraction réalisés sur les catalyseurs après croissance donnent des paramètres de maille valant  $a = 5.6$  Å et  $c = 5.9$  Å qui sont cohérents avec ceux du PtSi orthorhombique ( $a = 5.7$  Å,  $b = 3.6$  Å, and  $c = 5.9$  Å). Ainsi, il semble que les catalyseurs n'aient pas changé après croissance, et qu'il s'agisse toujours de PtSi.

Ainsi, comme avant croissance et après croissance, les catalyseurs sont du PtSi, on doit se trouver sur le diagramme des phases du système Pt/Si (cf. Annexe E.1), entre  $x_{Si} = 50\%$  et  $x_{Si} = 100\%$ . Or, pour cette partie du diagramme il existe un eutectique à  $x_{Si} = 67\%$ ,  $T = 980$  °C, donc à une température bien supérieure aux températures de dépôt investiguées. (On considère que la taille des catalyseurs n'est pas suffisante pour modifier significativement le diagramme des phases.)

Les considérations sur la forme du catalyseur et sur le diagramme des phases suggéreraient donc que le catalyseur reste à l'état solide durant la croissance. Les fils croîtraient donc par le mécanisme vapeur-solide-solide (cf. §.1.2.2.2, page 24), mis en évidence par Kamins et al. [43] dans le cas de catalyseurs  $TiSi_2$ .

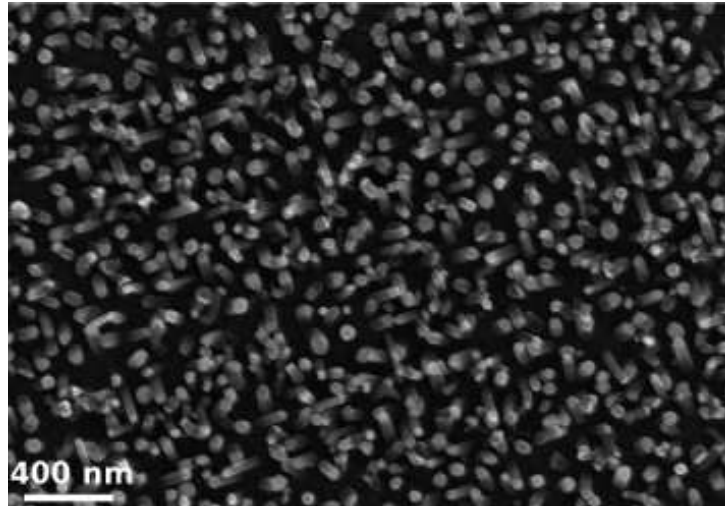


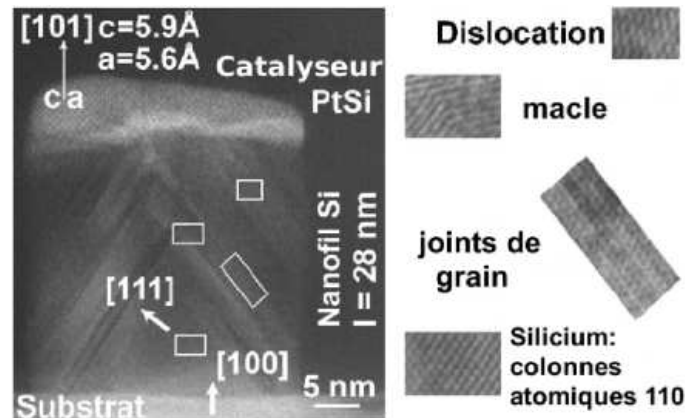
Fig. 4.6: Image MEB de NFs Si obtenus à 500 °C, sous  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $\tau_d = 30$  min.

#### 4.2.3.2 Influence de la température de croissance sur la morphologie des NFs Si

Regardons l'influence de la température de croissance sur la morphologie des NFs Si.

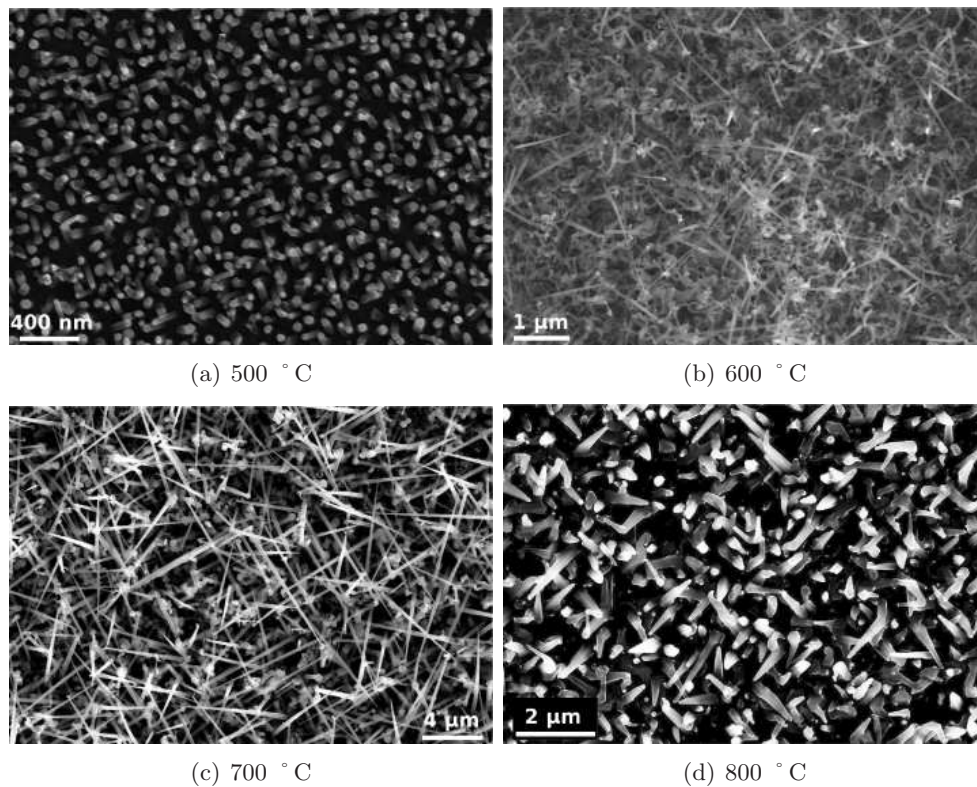
La figure 4.8 montre les fils obtenus pour 4 températures de croissance : 500, 600, 700 et 800 °C. Les catalyseurs sont observables à la tête des fils. Pour la température la plus basse, le





**Fig. 4.7:** Image en microscopie électronique en transmission haute résolution d'un NF de Si avec un catalyseur PtSi à son extrémité supérieure. À la base, la croissance est en épitaxie avec le substrat (1 0 0). Sur la droite de la photographie, agrandissement d'un facteur 3 des détails du nanofil : dislocation, macle, et joint de grain. Observations C. Ternon, CNRS/LTM.

diamètre des fils est pratiquement constant, alors que plus la température est élevée plus les fils présentent une forme conoïde accentuée.



**Fig. 4.8:** Vue MEB en surplomb de fils obtenus sur Si(1 0 0) avec des catalyseurs PtSi, avec  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $\tau_d = 30$  min, à différentes températures (a) 500, (b) 600, (c) 700 et (d) 800 °C. Pour la température la plus basse, le diamètre des fils est pratiquement constant, alors que plus la température est élevée plus les fils présentent une forme conoïde accentuée.

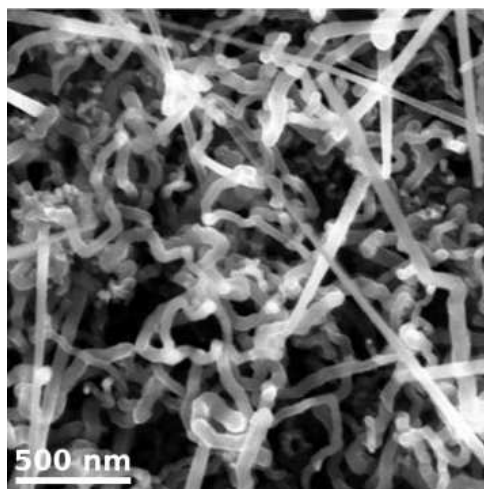
Cet effet peut être dû :

- soit à une modification de la taille du catalyseur en cours de croissance (modification de l'angle de contact entre le catalyseur et son support, ou modification de la taille du catalyseur dû à une perte des matériaux constituant les catalyseurs, dans le volume ou sur la surface des NFs.
- soit par dépôt latéral de Si sur les flancs des NFs Si.

La modification de l'angle de contact entre le catalyseur et son support paraît difficile dans la mesure où ce dernier resterait solide en cours de croissance. Contrairement à l'or, la présence de nanoparticules métalliques n'a pas été observé sur les flancs des nanofils obtenus via le PtSi. Donc, s'il y a disparition du catalyseur, c'est dans le volume du fil qu'elle se produit. Pour autant, la stabilité du PtSi est attestée par différents travaux [177]. En outre, la taille moyenne des catalyseurs avant et après croissance reste la même<sup>1</sup>, et celle de la base du fil est bien supérieure à la taille des catalyseurs ( $\geq 100$  nm à  $800^\circ\text{C}$ ). En définitive, il apparaît donc peu probable que l'effet d'amincissement observé sur les NFs Si obtenus via PtSi soit dû à une consommation du catalyseur en cours de croissance. C'est donc avant tout le dépôt direct de silicium sur les flancs qui en est responsable. Cet effet a été également remarqué dans le cas des NFs Si ayant cru par VSS via les catalyseurs de siliciure de Ti [43].

D'après le profil des NFs Si, les vitesses de croissance axiales et latérales ont été estimées respectivement à 190 nm/min et 6 nm/min à  $700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar.

Les nanofils obtenus à  $T \leq 600^\circ\text{C}$ , présente une forme particulière lorsqu'ils sont assez longs : ils sont constitués d'une partie torsadée, visible sur la figure 4.9. Il est difficile d'en attribuer l'origine. Est-ce dû à des défauts cristallins ? Si oui de quel type ? Une étude en TEM devrait pouvoir apporter de plus amples informations.



**Fig. 4.9:** Vue MEB de nanofils obtenus à  $600^\circ\text{C}$ , ayant une forme torsadée.

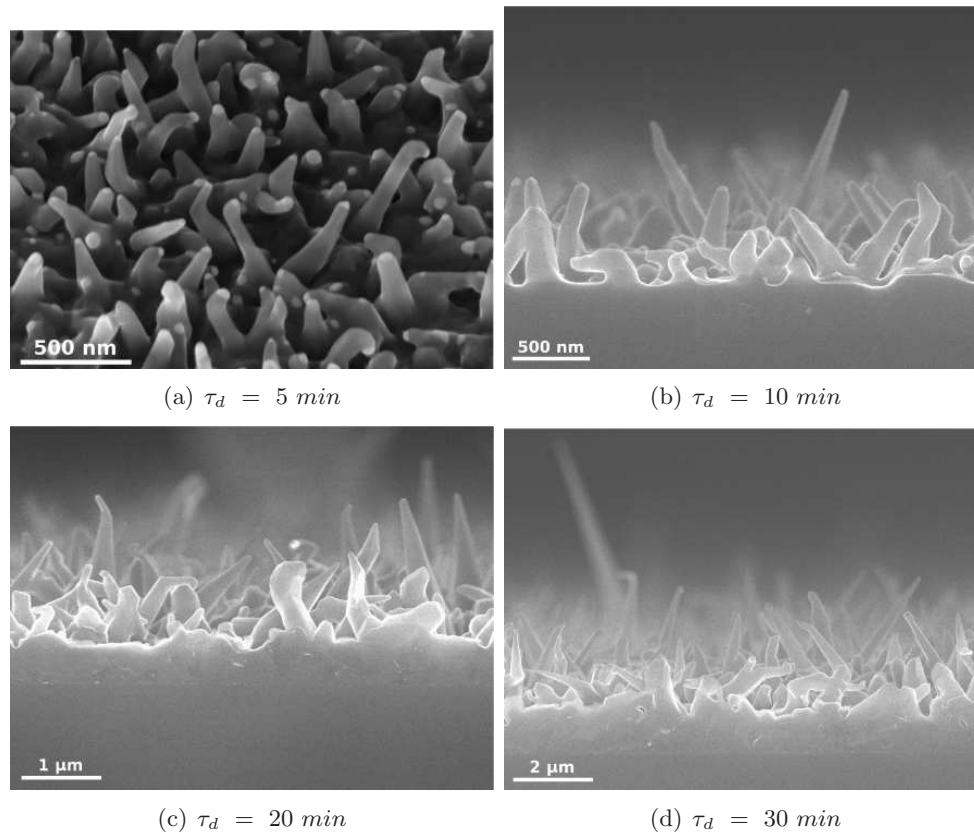
#### 4.2.3.3 Influence de la durée du dépôt sur la longueur des nanofils

Nous regardons l'évolution de la longueur des nanofils avec la durée de dépôt.

Les échantillons sont recuits 5 min à  $800^\circ\text{C}$ , la croissance est réalisée à  $800^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.13$  mbar, pour différentes durées de dépôt : 5, 10, 20 et 30 min. La figure 4.10 montre des photographies MEB des différents échantillons. On constate l'existence d'une couche de silicium déposée à la surface du substrat.

<sup>1</sup> $47 \pm 13$  nm (moyenne sur 30 catalyseurs)





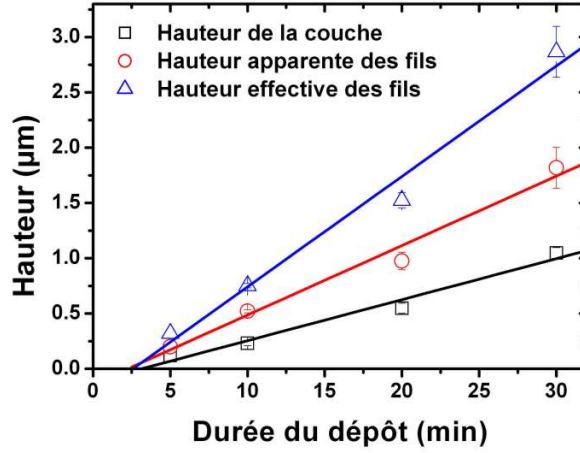
**Fig. 4.10:** Vue MEB de nanofils obtenus à  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.13\text{ mbar}$ , pour différentes durées de dépôt.

La hauteur apparente des tapis de fils vus en section transversale,  $h_{\text{fil}}^{\text{apparente}}$ , est définie comme la hauteur du tapis de fils au dessus de la couche déposée. La couche de Si déposée à une hauteur notée  $h_{\text{couche}}$ . La hauteur effective,  $h_{\text{fil}}^{\text{eff}}$  des fils est définie selon la somme  $h_{\text{fil}}^{\text{apparente}} + h_{\text{couche}}$ . Les différentes hauteurs sont reportées en fonction de la durée du dépôt sur la figure 4.11. Une régression linéaire montre que les nanofils et la couche mince croissent linéairement avec la durée du dépôt, avec un faible retard à la croissance ( $< 3\text{ min}$ ). Ce retard est donné en extrapolant les courbes pour  $h = 0$ , où  $h$  désigne les différentes hauteurs considérées. Les vitesses de croissance obtenues (pentes des courbes) sont respectivement de  $3.8\text{ }\mu\text{m/h}$  pour la croissance apparente des nanofils, de  $2.2\text{ }\mu\text{m/h}$  pour celle de la couche et de  $6\text{ }\mu\text{m/h}$  pour la vitesse de croissance effective des fils. À titre de comparaison, dans les mêmes conditions la vitesse de croissance non catalysée sur Si(1 1 1), extrapolée à partir de la courbe 2.42 (chapitre 2, page 97), serait de  $1.03\text{ }\mu\text{m/h}$ , celle des nanofils dont la croissance est assistée par l'or est de  $11.65\text{ }\mu\text{m/h}$ .

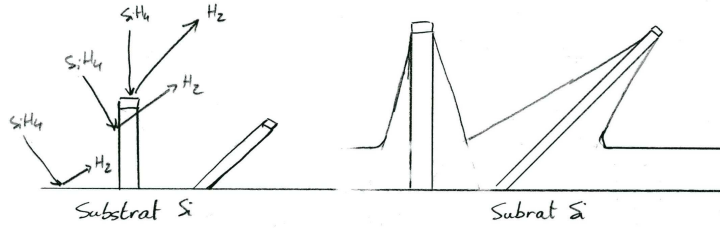
Comme décrit sur le schéma donné en figure 4.12, la couche déposée observable à la surface des échantillons est due à la fois à un dépôt en couche mince et à un dépôt sur les flancs des fils. La couche obtenue est donc sans doute vraisemblablement plus épaisse que s'il n'y avait pas de fils.

#### 4.2.3.4 Cinétique en fonction de la température de dépôt.

Nous regardons ici l'influence de la température de dépôt sur les vitesses de croissance du tapis de fils et de la couche déposée.



**Fig. 4.11:** Hauteur de la couche de Si déposée, et hauteurs apparentes et effectives des tapis de NFs Si selon la durée du dépôt, pour une température de 800 °C sous  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar.

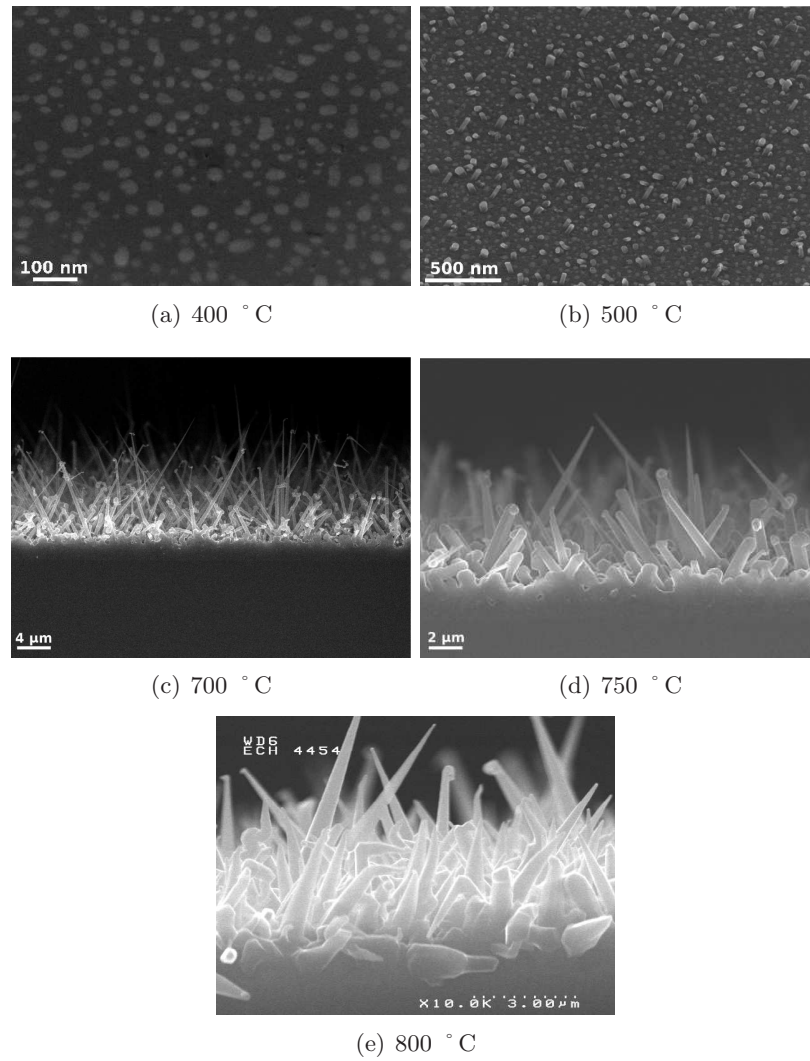


**Fig. 4.12:** Schématisation du dépôt non catalysé sur le substrat et les fils en cours de croissance de ces derniers.

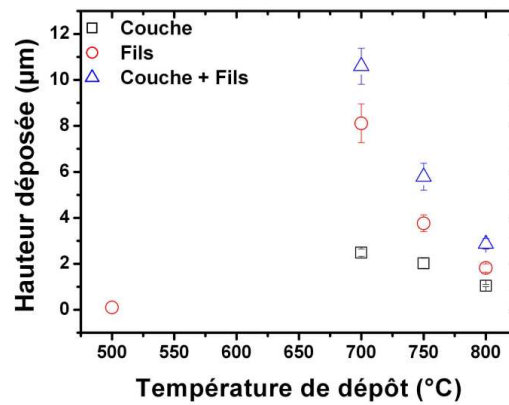
Nous regardons des dépôts effectués à  $T \in [500 - 800 \text{ °C}]$ , sous  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, et pour une durée de dépôt de 30 minutes. La durée de recuit était de 15 minutes à 800 °C. Pour cette durée de dépôt, l'erreur commise entre la vitesse apparente et réelle est inférieure à 10 %, si l'on considère un délai de moins de trois minutes avant croissance. Les figures 4.13 montrent, en section transversale, les échantillons considérés. Comme discuté en 4.2.3.2 (page 128), l'aspect conoïde est accentué avec la température. La hauteur, apparente, du tapis de fils, ainsi que la hauteur de la couche déposée augmentent sur l'intervalle de température  $[400 - 700 \text{ °C}]$ , et décroissent au-delà. À 400 °C, aucune croissance n'est observée pour la durée de l'expérience. À 500 °C, aucun dépôt de couche n'a pu être observé par MEB et les fils obtenus ont une longueur de  $\approx 100$  nm. Du fait du manque de données, nous n'avons pas cherché à estimer d'énergie d'activation.

#### 4.2.4 Conclusion

Nous avons montré la possibilité de réaliser par CVD des nanofils à partir d'un catalyseur compatible avec les technologies CMOS. Ces nanofils croissent par le mécanisme de croissance vapeur-solide-solide. Les nanofils ont une forme conoïde du fait du dépôt non catalysé qui se produit sur leurs flancs. Cet effet est diminué à basse température de dépôt. La vitesse de croissance des fils augmente avec la température entre 500 °C et 700 °C et diminue au-delà.



**Fig. 4.13:** Vues en MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), sous  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, et  $\tau_d = 30$  min, pour différentes températures. (a) et (b) incidence 45°. (c) - (d) : vue transversale.



**Fig. 4.14:** Épaisseur déposée du tapis de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi, et de la couche de Si, en fonction de la température de dépôt. (Substrat Si (1 0 0),  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, et  $\tau_d = 30$  min.)

### 4.3 Croissance en présence d'HCl

Nous avons vu dans la précédente étude l'impact du dépôt non catalysé au cours de la croissance des nanofils, notamment sur la morphologie des nanofils. Nous cherchons ici à savoir si l'introduction simultanée d'HCl au mélange gazeux permet d'augmenter la sélectivité de la croissance, en ne permettant cette dernière qu'au niveau du catalyseur PtSi.

Cette démarche sera aussi appliquée à d'autres catalyseurs siliciurés.

#### 4.3.1 Catalyseur PtSi sur substrat Si (1 0 0)

Les échantillons sont préparés de la même manière qu'expliquée précédemment. Après recuit, le silane et l'HCl sont introduits simultanément dans le  $H_2$ . On note par  $P_{HCl}$  la pression partielle d'HCl.

##### 4.3.1.1 Influence de la durée du dépôt

Nous regardons ici l'influence de l'introduction d'HCl au mélange gazeux en fonction de la durée du dépôt.

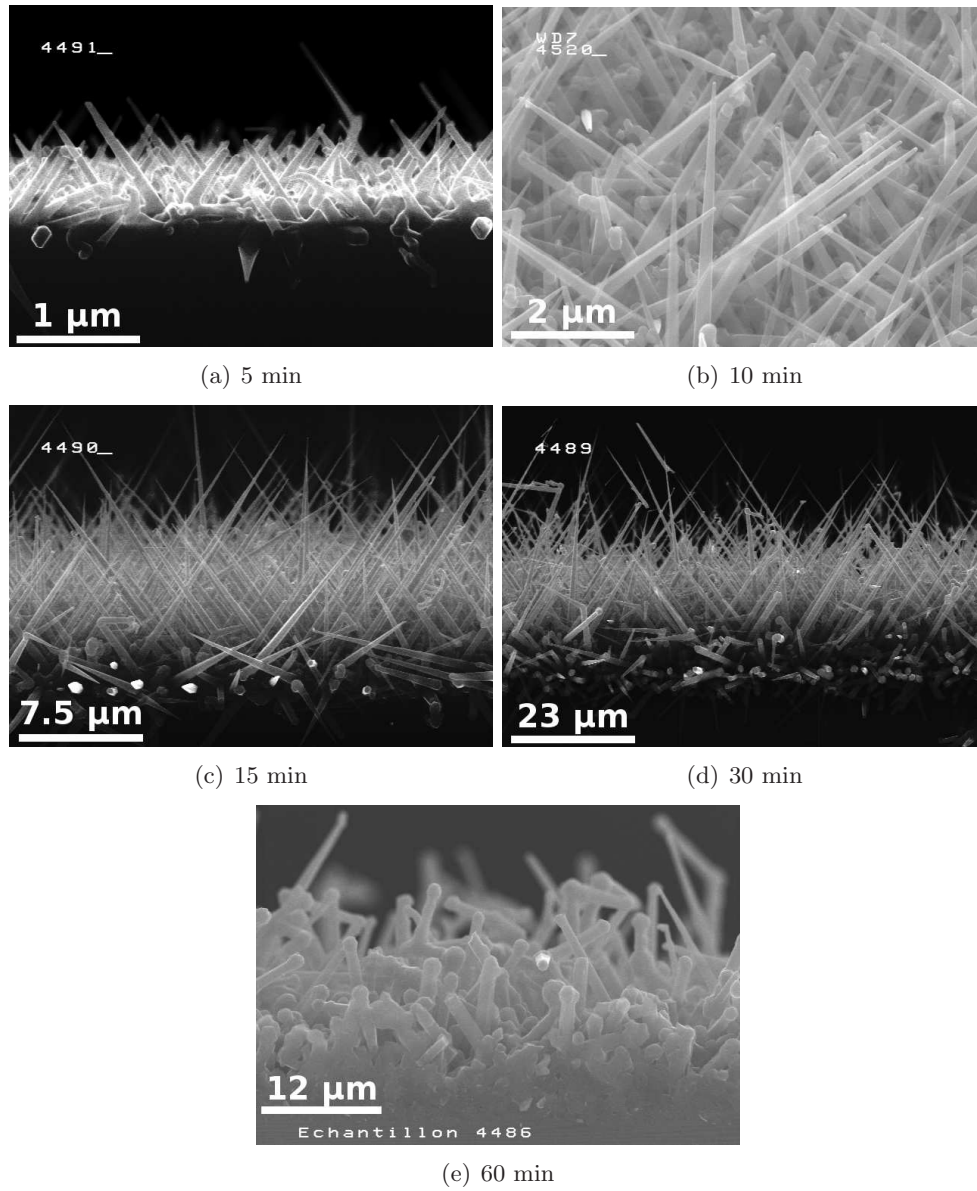
Les échantillons sont recuits à 800 °C pendant 15 min. La croissance est effectuée à 800 °C,  $P_{SiH_4} = P_{HCl} = 0.13$  mbar. Les durées de dépôt investiguées sont 5, 10, 15, 30 et 60 minutes. Le débit de  $H_2$ ,  $D_{H_2}^v$ , et la pression totale,  $P$ , sont maintenues constantes pendant toute la durée de l'expérience (recuit, dépôt, refroidissement), à 3.7 l/min et 20 mbar respectivement.

Les figures 4.15 montrent les photographies MEB des échantillons correspondants. L'effet de fusellement (i.e. la forme conoïde des fils) est moins prononcé qu'en absence d'HCl. Cela peut être attribué simultanément à une diminution du dépôt net sur les flancs des fils du fait de la compétition dépôt-gravure en présence d'HCl et à une augmentation de la vitesse de croissance des fils.

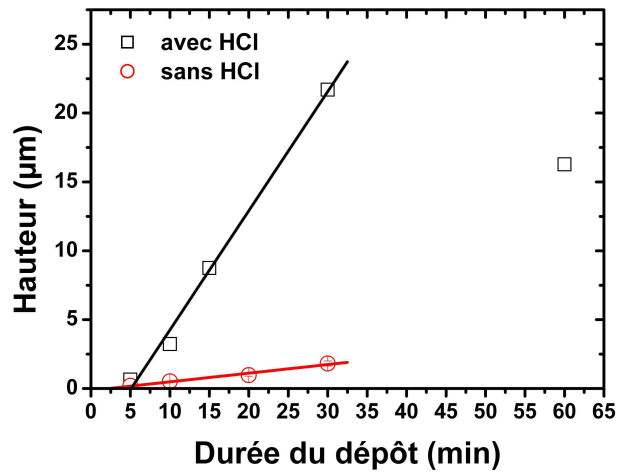
La hauteur du tapis de fils en fonction de la durée du dépôt, en présence et en absence d'HCl dans le mélange gazeux, est représentée sur la figure 4.16. En présence d'HCl, les vitesses de croissance des fils sont drastiquement accélérées. Pour  $\tau_d \leq 30$  minutes, la pente de la courbe donne une vitesse de croissance apparente de 51  $\mu\text{m/h}$  en présence d'HCl, alors qu'elle n'est que de  $\approx 4$   $\mu\text{m/h}$  sans HCl. Pour une durée de dépôt de 60 minutes, la hauteur du tapis de nanofils est plus faible qu'à 30 minutes. Cela pourrait s'expliquer par un arrêt de la croissance des fils (par disparition du catalyseur ou son encapsulation) alors que le dépôt non catalysé continue à se produire.

La figure 4.17 montre des observations MEB de la tête des fils de l'échantillon correspondant à la durée du dépôt de 60 minutes. Aucun catalyseur n'y est visible, et les fils présentent souvent à leur extrémité une boursofflure (figure 4.17.b.). Cette boursofflure ne signifie pas forcément qu'il y a encapsulation du catalyseur. En effet, il n'est pas exclu qu'une fois le catalyseur consommé, l'extrémité du fil puisse demeurer un site préférentiel pour l'adsorption et la décomposition des précurseurs gazeux. Quoi qu'il en soit la formation de ces boursofflures mériterait une étude plus précise.

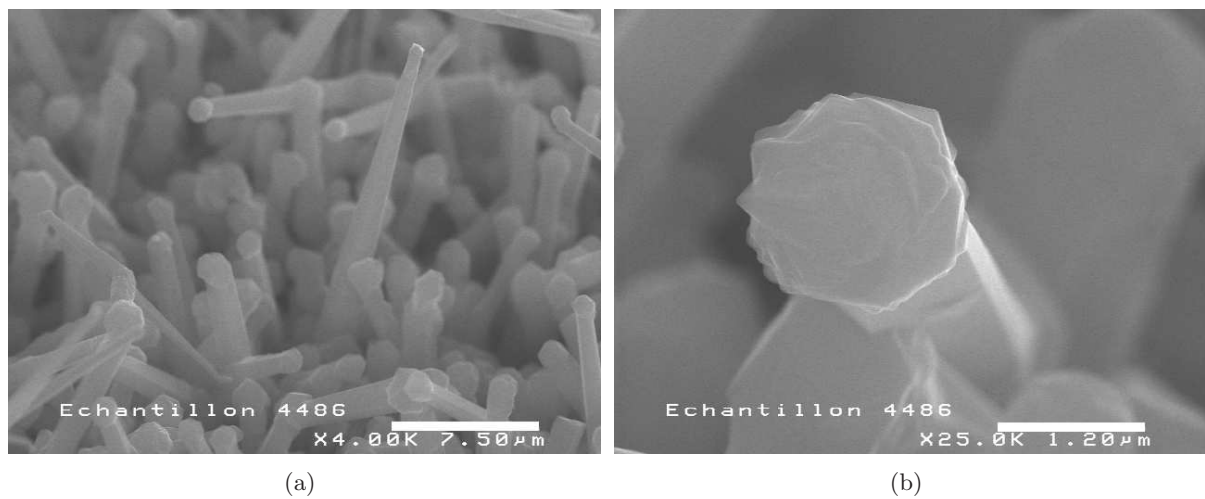
D'après les photographies MEB, il semblerait que les fils présenteraient des directions de croissance spécifiques. Une étude en microscopie en transmission est en cours et n'a pas encore livré ses conclusions à l'heure où ces lignes sont écrites.



**Fig. 4.15:** Vue MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), à 800 °C, sous  $P_{\text{SiH}_4} = P_{\text{HCl}} = 0.13$  mbar, pour différentes durées de croissance.



**Fig. 4.16:** Hauteur du tapis de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi en fonction de la durée du dépôt, en absence et en présence d'HCl. (Substrat Si (1 0 0),  $P_{SiH_4} = P_{HCl} = 0.13$  mbar.).



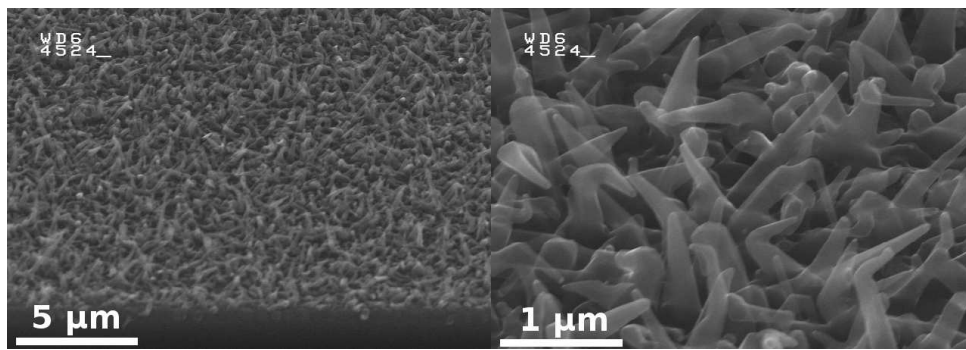
**Fig. 4.17:** Vue MEB de la tête des fils obtenus à 800 °C,  $P_{SiH_4} = P_{HCl} = 0.13$  mbar, après 60 minutes de dépôt.



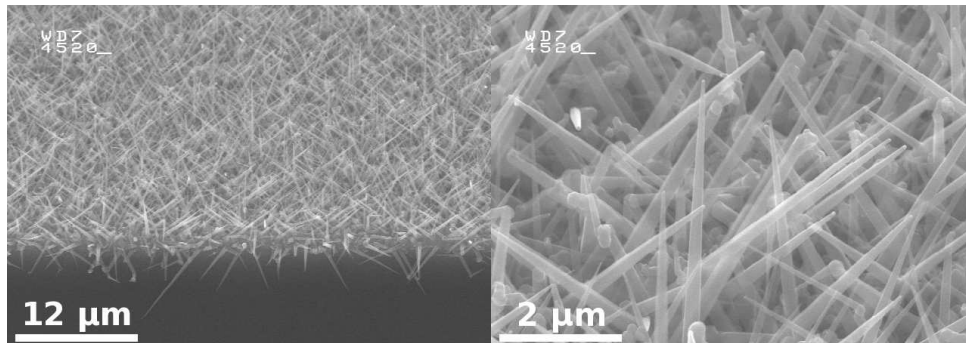
#### 4.3.1.2 Influence de $P_{HCl}$

Nous regardons ici l'influence de la quantité d'HCl dans le mélange réactif, les autres paramètres étant gardés constants. Après un recuit à 800 °C d'une durée de 15 minutes, des croissances sont réalisées à 800 °C, pendant 10 minutes, pour différents rapports  $P_{SiH_4} / P_{HCl}$  de 0.13/0, 0.13/0.13 et 0.13/0.21 (les pressions sont exprimées en mbar).

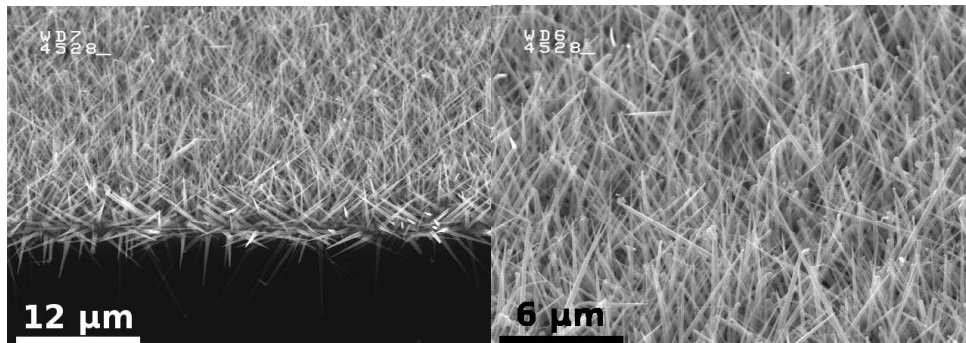
Les figures 4.18 montrent des photographies MEB des champs de fils ainsi obtenus. Les fils sont d'autant plus longs et denses, et moins fuselés, que le débit d'HCl est intense. La hauteur apparente du tapis de fils en fonction de la pression partielle d'HCl est représentée sur la figure 4.19. Ainsi, à  $T = 800$  °C,  $\tau_d = 10$  minutes et  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, la hauteur du tapis de NFs croît linéairement avec la pression partielle d'HCl dans la gamme étudiée.



(a)  $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 25/10$



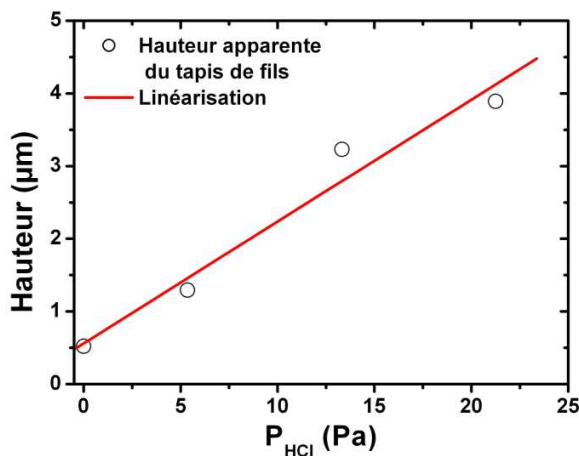
(b)  $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 25/25$



(c)  $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 25/40$

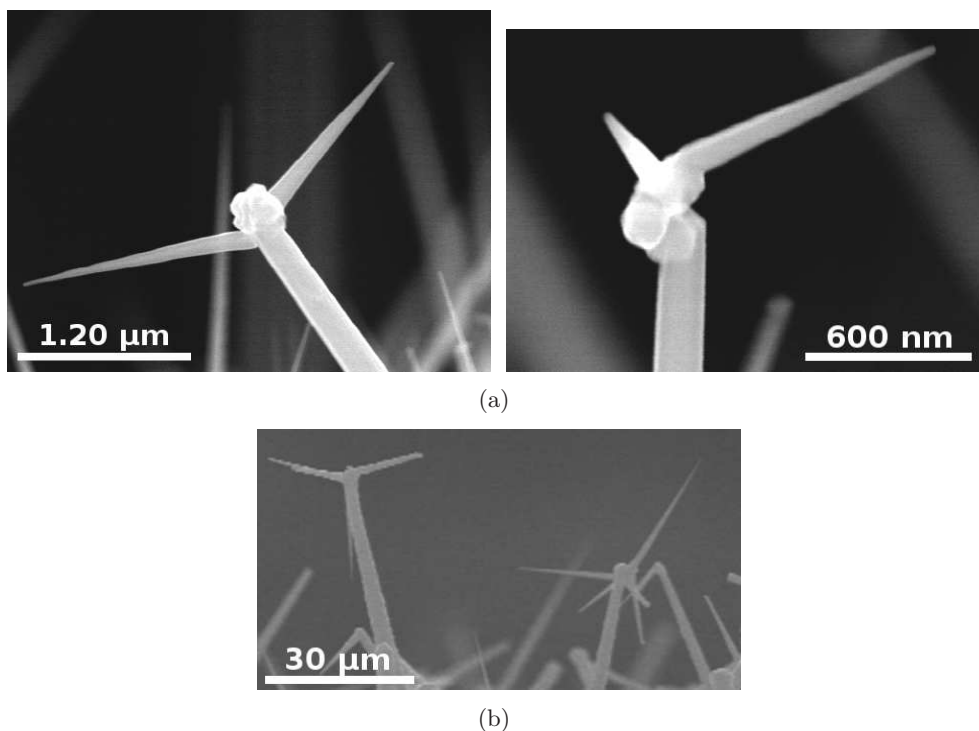
**Fig. 4.18:** Vue MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), à 800 °C, pour différents  $P_{SiH_4} / P_{HCl}$ .  $\tau_d = 10$  min.





**Fig. 4.19:** Épaisseur déposée du tapis de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi sur substrat Si(1 1 1), à 800 °C, 10 min, en fonction de la pression partielle d'HCl.

En ce qui concerne les fils obtenus sous la pression partielle d'HCl la plus forte, on note la formation de fils fourchus, peut-être par scission du catalyseur en cours de croissance (figure 4.20). Le fait que de telles structures ne soient observables que pour les plus fortes pressions partielles d'HCl pourrait suggérer qu'une gravure du siliciure de platine puisse se produire. Toutefois, aucune donnée de la littérature ne donne d'information sur la gravure hétérogène du PtSi par HCl.



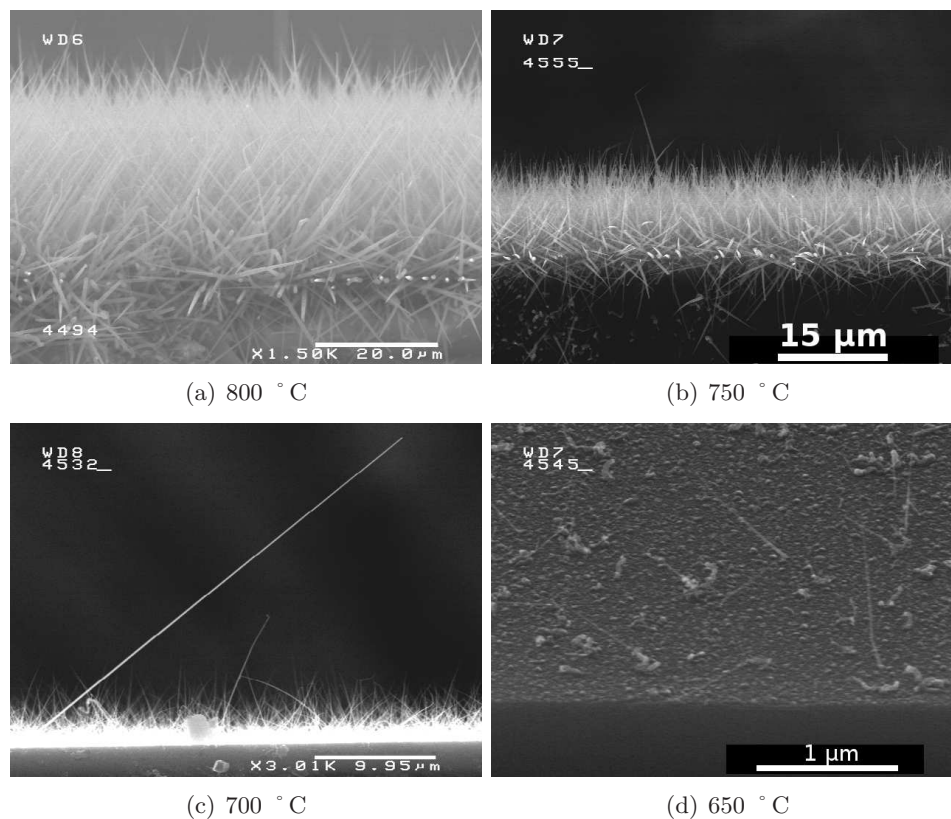
**Fig. 4.20:** Vue MEB de têtes de fils obtenus à 800 °C,  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $P_{HCl} = 0.21$  mbar. (a)  $\tau_d = 10$  min ; (b)  $\tau_d = 60$  min.

### 4.3.1.3 Influence de la température du dépôt

On s'intéresse ici à la vitesse de croissance des fils en fonction de la température lorsque du HCl est introduit au mélange réactif  $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ . Les échantillons sont recuits 15 min sous  $\text{H}_2$  à 800 °C. Les croissances sont menées à des températures comprises entre 500 et 800 °C,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.13$  mbar,  $P_{\text{HCl}} = 0.21$  mbar.

La figure 4.21 montre les croissances obtenues. On observe qu'à des températures inférieures ou égales à 600 °C, aucun nanofil ne pousse. À 650 °C, la croissance de quelques nanofils est observée, mais la densité de fils obtenue est bien inférieure à celle observée en absence d'HCl.

On observe également l'existence de fil dont la longueur est beaucoup plus longue que celle de l'ensemble des autres fils. (cf. configure 4.21.c.).



**Fig. 4.21:** Vue MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), à  $P_{\text{SiH}_4} / P_{\text{HCl}} = 0.13$  mbar / 0.21 mbar.  $\tau_d = 30$  min, à différentes températures.

### 4.3.1.4 Conclusions

À haute température de croissance ( $\geq 700$  °C), l'ajout d'HCl augmente la vitesse de croissance des nanofils drastiquement, et semble permettre l'obtention de directions de croissance privilégiées non observées en l'absence d'HCl. Ce point reste cependant à confirmer. Les nanofils sont moins conoïdes, du fait d'une diminution du dépôt latérale et de l'augmentation de la vitesse de croissance des fils.

Certaines observations, telles que l'arrêt de la croissance aux longues durées de dépôt, et la scission des catalyseurs en cours de croissance, suggéreraient que l'HCl puisse graver le PtSi.

À plus basse température, l'ajout d'HCl inhibe la croissance des NFs Si.

### 4.3.2 Catalyseur Pt sur Si(1 1 1)

Ne disposant pas de PtSi de qualité microélectronique sur substrat Si(1 1 1), un film de Pt de 2 nm d'épaisseur est déposé par pulvérisation sur du Si (1 1 1) préalablement désoxydé dans une solution de HF - NH<sub>4</sub>F. Les échantillons sont chargés dans le bâti CVD où ils subissent un recuit sous flux d'hydrogène (3.7 l/min, ) à 800 °C, 15 min, avant l'étape de dépôt.

Des mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées sur des films recuits (figure 4.22). Ils montrent que pendant le recuit, il y a eu formation de PtSi orthorhombique, comme dans le cas du film de PtSi sur Si(1 0 0), avec également possibilité de Pt<sub>2</sub>Si. L'utilisation d'un substrat ayant une autre orientation cristalline (orientation (1 1 1) contre (1 0 0) précédemment) et des conditions de recuits différentes pourraient expliquer la présence de Pt<sub>2</sub>Si.

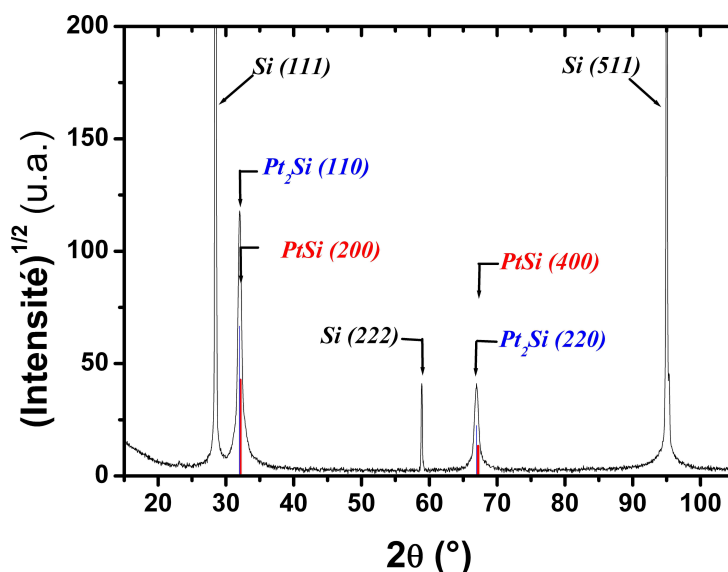


Fig. 4.22: Diffractogramme X sur film de Pt sur Si(1 1 1) démouillé par un recuit à 800 °C 15 min sous H<sub>2</sub>.

#### 4.3.2.1 Influence de $P_{HCl}$

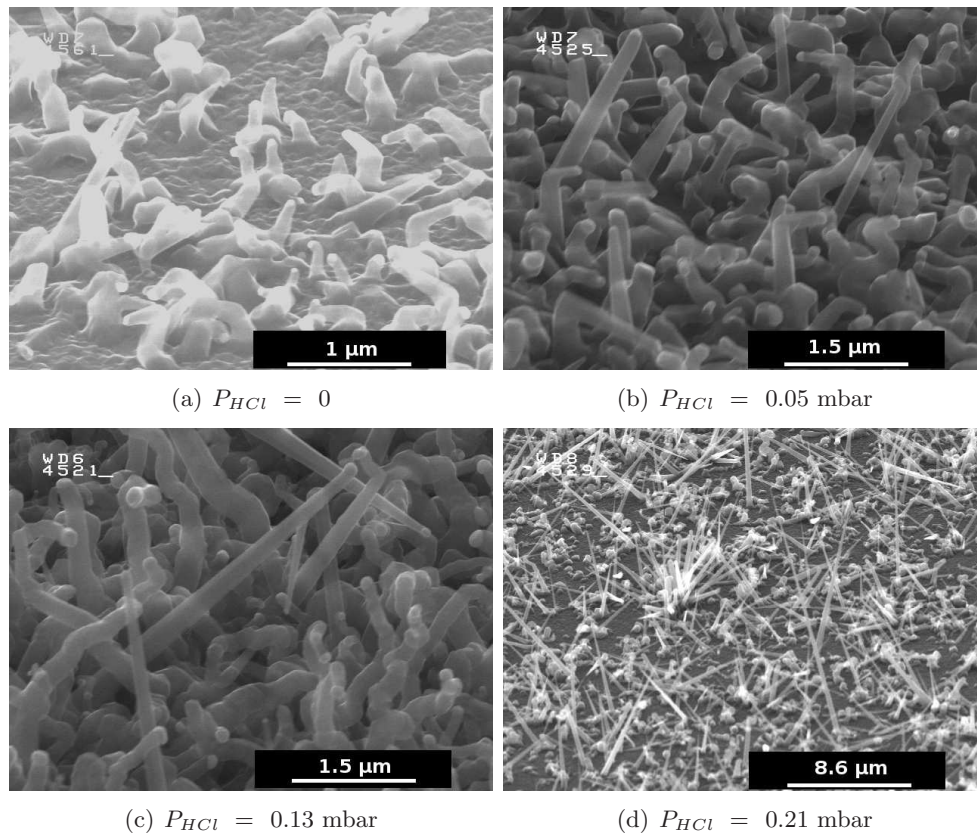
Nous regardons ici l'influence de la quantité d'HCl dans le mélange réactif, les autres paramètres étant gardés constants. Après le recuit, des croissances sont réalisées à 800 °C, pendant 10 minutes, pour différents couples ( $P_{SiH_4}$  ;  $P_{HCl}$ ) de (0.13 ; 0), (0.13 ; 0.05), (0.13 ; 0.13) et (0.13 ; 0.21) (les pressions partielles sont exprimées en mbar).

La figure 4.23 montre des photographies MEB des échantillons obtenus. Les fils paraissent d'autant plus longs que la concentration en HCl du gaz est forte. À la plus forte pression d'HCl, on note l'apparition de bouquet de NFs Si et de catalyseurs se scindant en cours de croissance.

#### 4.3.2.2 Influence de la température du dépôt

Ici, nous regardons l'influence de la température pour un rapport des pressions partielles de SiH<sub>4</sub> et HCl fixé :  $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 0.13/0.21$  (pressions exprimées en mbar). Les dépôts sont menés pendant une durée de 30 minutes. Les températures investiguées sont comprises entre 500 et 750 °C.

Des photographies MEB des échantillons obtenus sont représentées sur la figure 4.27. Aux températures comprises entre 500 et 650 °C, aucune croissance de NFs Si n'est observée. À



**Fig. 4.23:** Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'un film de Pt sur substrat Si(1 1 1) recuit sous des pressions partielles d'HCl croissantes. Les croissances sont menées à 800 °C pendant 10 minutes, à  $P = 20$  mbar,  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar, et différentes pressions partielles d'HCl : 0, 0.05, 0.13 et 0.21 mbar. Le gaz porteur est le dihydrogène,  $D_{H_2}^v = 3.7$  l/min.

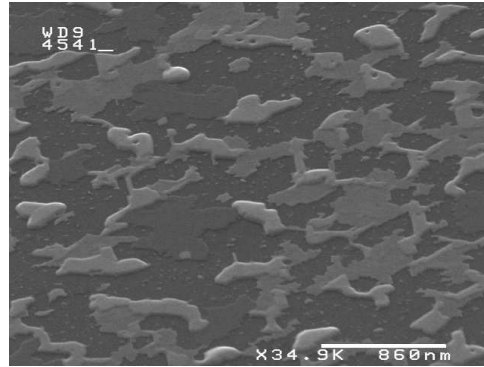
$T \geq 700$  °C, des croissances de NFs Si sont observées. À 750 °C, les nanofils se présentent sous la forme de bouquet. Le reste de la surface est couvert par des microstructures d'environ  $1\mu m \times 1\mu m \times 1\mu m$ .

#### 4.3.2.3 Conclusions

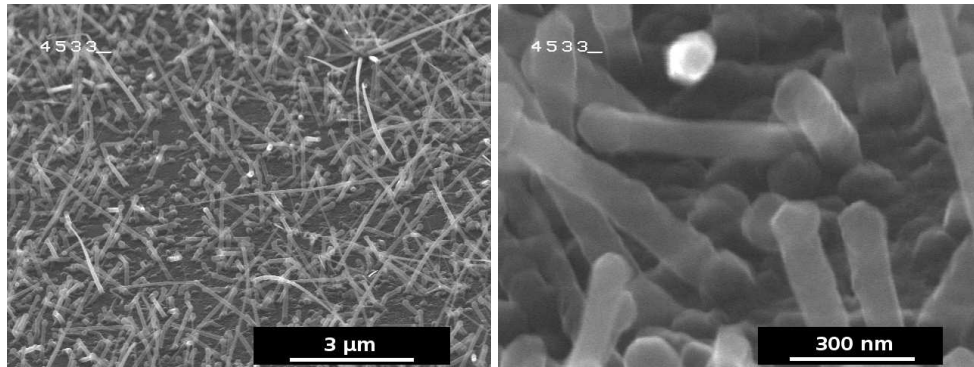
Lorsque la pression partielle d'HCl augmente, les vitesses de croissance augmentent. Pour les pressions partielles de silane les plus fortes on observe la croissance de fils en bouquet, qui indique une scission des catalyseurs. Ceci pourrait laisser à penser qu'il y ait une réactivité d'HCl sur les siliciures de platine, bien que rien dans la littérature ne l'indique.

À  $T < 700$  °C, on n'observe pas de croissance. Pour  $T \geq 700$  °C, on observe la croissance de fils et de microstructures.

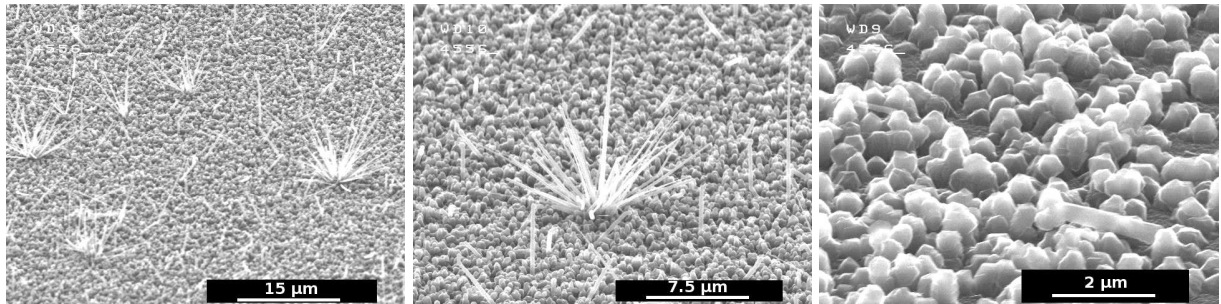




(a) 500 °C



(b) 700 °C



(c) 750 °C

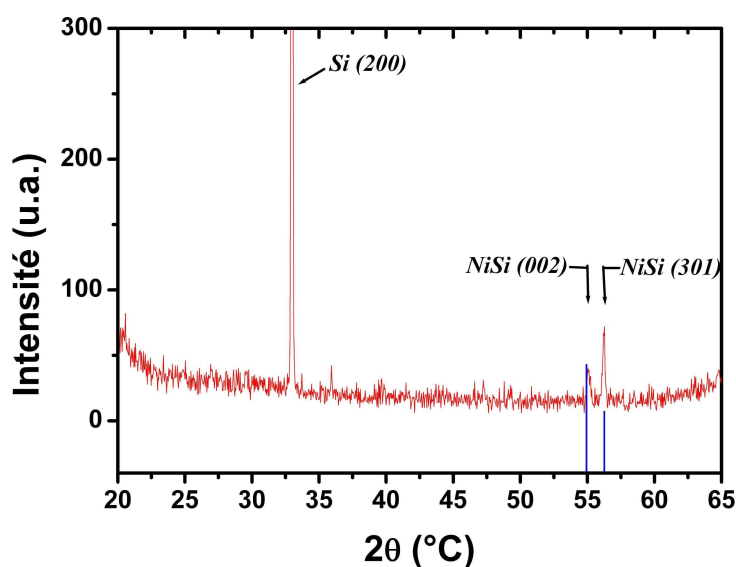
**Fig. 4.24:** Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'un film de Pt sur substrat Si(1 1 1) recuit. Les croissances sont menées pendant 30 minutes, à  $P = 20$  mbar, pour un rapport de pression partielle de silane et d'HCl fixé :  $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 0.13$  mbar / 0.21 mbar. Le gaz porteur est le dihydrogène,  $D_{H_2}^v = 3.7$  l/min. Des NFs Si sont obtenus pour des température de croissance  $T \geq 700$  °C.

### 4.3.3 NiSi

Une couche de nickel (Ni) de 6 nm d'épaisseur est déposée par PVD (physical vapor deposition - dépôt chimique en phase vapeur) sur un substrat de Si(1 0 0) préalablement désoxydé. Le film est recuit à 450 °C, sous Ar pendant 60 secondes pour former du NiSi par des réactions chimiques en phase solide. Le Ni excédentaire qui n'a pas réagi est retiré par un bain d'acide de Caro (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (93 %) / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (70 %)). Au final, le film de NiSi obtenu est de  $\approx$  6 nm d'épaisseur.

Avant introduction dans le bâti CVD, les échantillons de NiSi/Si(1 0 0) sont passés dans un bain d'HF 10% pendant une minute. Ils sont rincés à l'eau dé-ionisée et séchés sous flux d'azote. Une fois chargés dans le réacteur CVD, les échantillons sont recuits à 800 °C, 15 minutes.

Des mesures de diffractions X ont été menées sur les échantillons de NiSi après recuits. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure 4.25 et il montre que les îlots obtenus sont du NiSi orthorhombique.



**Fig. 4.25:** Diffractogramme obtenu sur un échantillon correspondant au démouillage d'un film de NiSi/Si(1 0 0) par recuit. Les îlots issus du démouillage du film de NiSi sont du NiSi orthorhombique. (Hervé Roussel, LMGP.)

#### 4.3.3.1 Influence de $P_{HCl}$

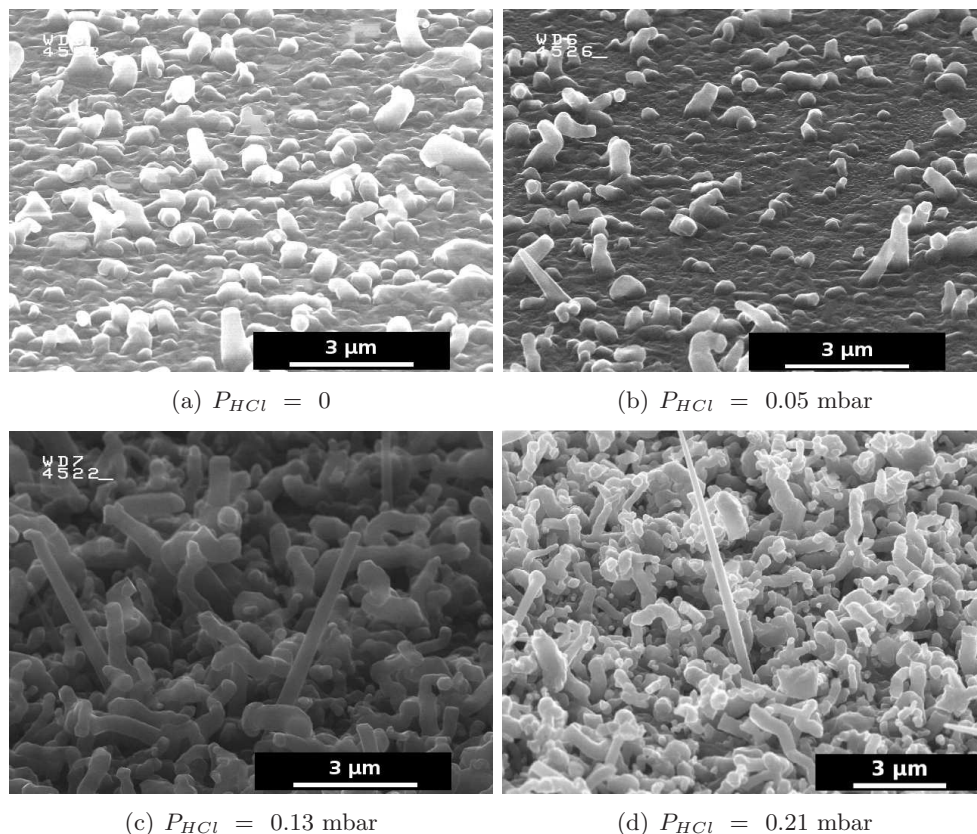
Comme précédemment nous regardons ici l'influence de la quantité d'HCl dans le mélange réactif, les autres paramètres étant gardés constants. Après le recuit, des croissances sont réalisées à 800 °C, pendant 10 minutes, pour différentes pressions partielles d'HCl : 0, 0.05, 0.13, 0.21 mbar.  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar.

La figure 4.26 montre des photographies MEB des échantillons obtenus. Les fils sont d'autant plus denses et long que le débit d'HCl est grand. Les fils ont une forme « torsadée ». On note l'apparition de fil rectiligne à partir de  $P_{HCl} \geq 0.13$  mbar.

#### 4.3.3.2 Influence de la température

Nous regardons également l'influence de la température pour des pressions partielles SiH<sub>4</sub> et HCl fixées : 0.13 et 0.21 mbar respectivement. Les dépôts sont menés pendant une durée de 30 minutes. Les températures investiguées sont comprises entre 500 et 750 °C.





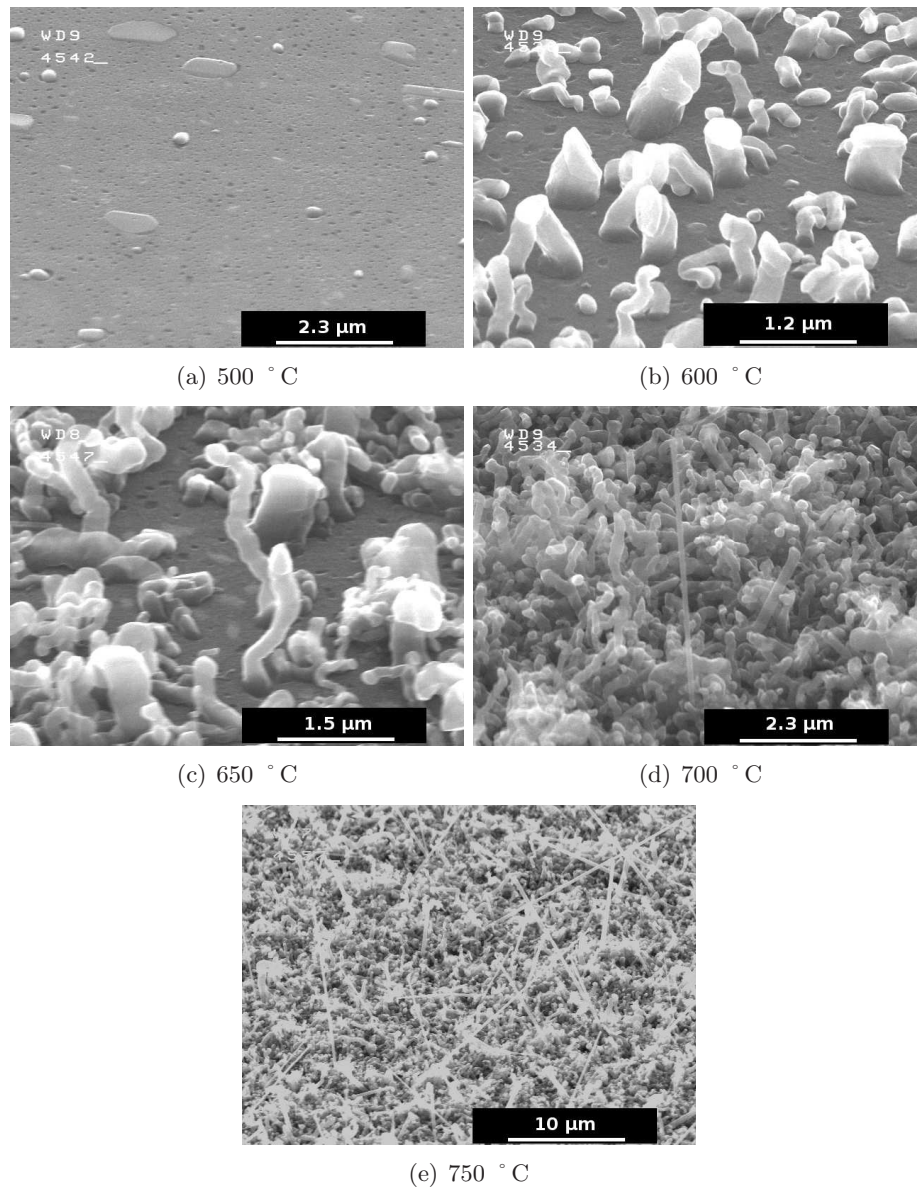
**Fig. 4.26:** Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'îlots de NiSi sur substrat Si(1 0 0). Les croissances sont menées à 800 °C pendant 10 minutes, à  $P = 20$  mbar,  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar pour différentes  $P_{HCl}$ . Le gaz porteur est le dihydrogène,  $D_{H_2}^v = 3.7$  l/min.

Des photographies MEB des échantillons obtenus sont représentées sur la figure 4.27.

On note la présence de fils pour  $T \geq 600$  °C. Les fils sont d'autant plus denses et longs que  $T$  augmente. Les fils ont en général une forme « torsadée ». À partir de  $T = 700$  °C, on note l'apparition de fils rectilignes.

#### 4.3.3.3 Conclusions

L'augmentation de la pression partielle d'HCl entraîne une augmentation de la vitesse de croissance des NFs Si. À  $T \geq 600$  °C, les fils ont une apparence torsadée. À  $T \geq 700$  °C, on note l'apparition de fils rectilignes.



**Fig. 4.27:** Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'îlots de NiSi sur un substrat Si(1 0 0). Les croissances sont menées pendant 30 minutes, à  $P = 20$  mbar, pour des pressions partielles  $\text{SiH}_4$  et HCl fixées : 0.13 et 0.21 mbar respectivement. Le gaz porteur est le dihydrogène,  $D_{\text{H}_2}^v = 3.7$  l/min.

### 4.3.4 Catalyseurs $\text{Pd}_x\text{Si}_y$

#### 4.3.4.1 Conditions expérimentales

Une couche de palladium (Pd) de 6 nm d'épaisseur est déposée par PVD (physical vapor deposition - dépôt chimique en phase vapeur) sur un substrat de Si(1 0 0) préalablement désoxydé. Le film est recuit à 550 °C, sous Ar pendant 60 secondes pour former du  $\text{Pd}_2\text{Si}$  par des réactions chimiques en phase solide.

Avant introduction dans le bâti CVD, les échantillons sont passés dans un bain d'HF 10% pendant une minute. Ils sont rincés à l'eau dé-ionisée et sécher sous flux d'azote. Une fois chargé dans le réacteur CVD, les échantillons sont recuits à 800 °C, 15 minutes sous  $\text{H}_2$  ( $D_{\text{HCl}}^v = 3.7$  l/min), à  $P = 20$  mbar. Le débit d'hydrogène et la pression totale seront maintenus constants toute la durée de l'expérience.

Après recuit, la température est amenée à la température de dépôt. Le  $\text{SiH}_4$  et l'HCl sont dilués dans le gaz porteur ( $\text{H}_2$ ).  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar et  $P_{\text{HCl}} = 0.27$  mbar. Une fois la durée de dépôt désirée atteinte, les flux de silane et d'HCl ainsi que le four sont coupés. Le refroidissement s'effectue jusqu'à température ambiante sous  $\text{H}_2$ .

Après dépôt, les échantillons sont observés en MEB et MET. Des mesures de diffraction en rayon X ont également été effectuées sur des échantillons de NFs catalysés par les siliciures de palladium.

#### 4.3.4.2 Résultats et discussions

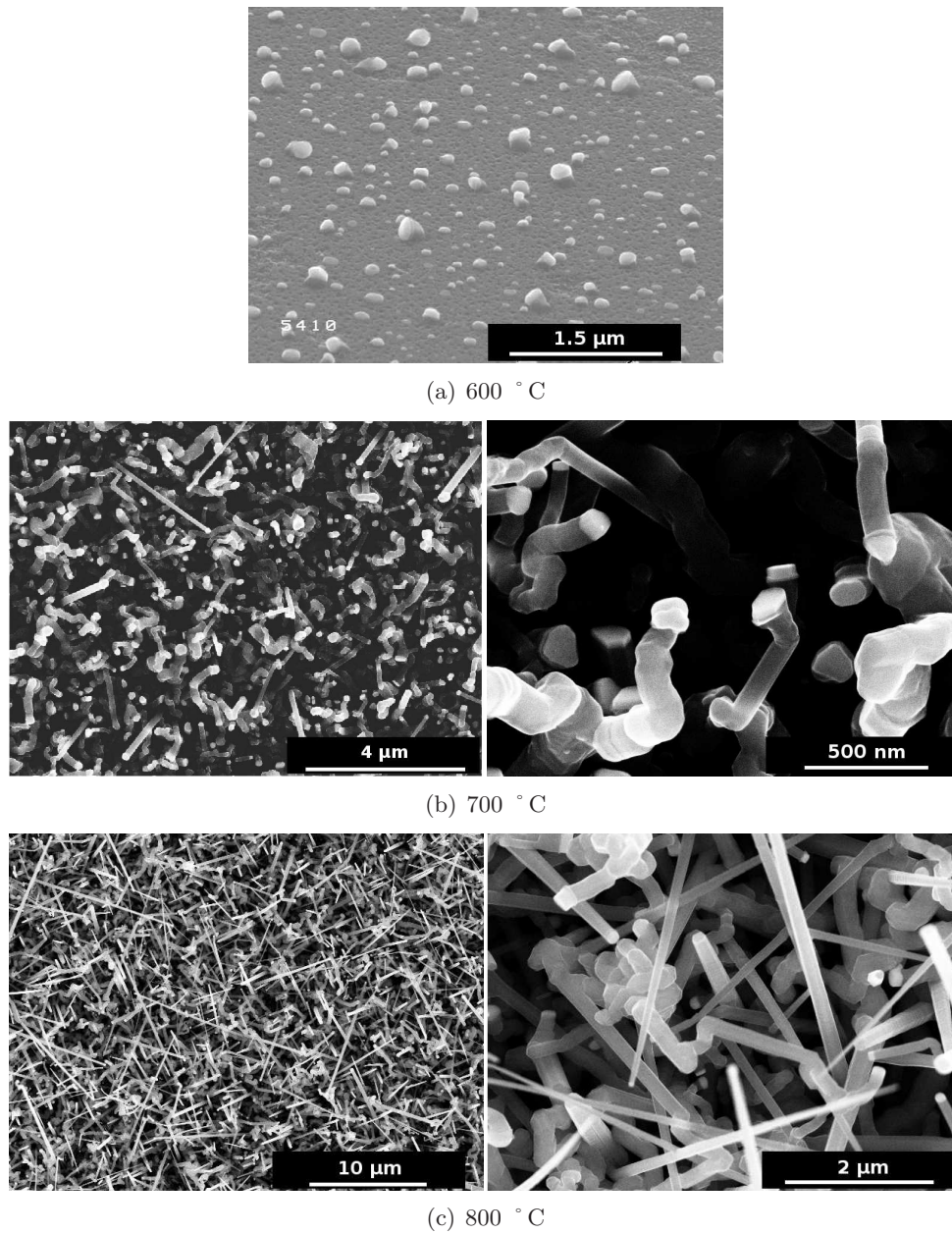
La figure 4.28 montre les fils obtenus, à des températures égales à 600, 700 et 800 °C, pour une durée de dépôt de 15 min. Les fils présentent un aspect noueux. À plus haute température des fils rectilignes apparaissent. La forme conoïde des fils est atténuée. Cela est sans doute dû au fait que le rapport  $P_{\text{HCl}}/P_{\text{SiH}_4}$  est important, ce qui limite le dépôt de silicium non catalysé sur le flanc des fils. Les fils sont facettés. Leur section est apparemment hexagonale (figure 4.29). Les fils sont monocristallins (figure 4.30).

Des mesures de diffraction X ont été menées sur un échantillon de fils obtenus à 800 °C. Le diffractogramme obtenu, donnant la racine carrée de l'intensité en fonction de l'angle de  $2 \times \theta$  est représenté sur la figure 4.31. Des raies, notamment observables autour de  $2 \times \theta = 40^\circ$ , sont dues à la présence de  $\text{Pd}_2\text{Si}$  hexagonal, de paramètre de maille  $a = 6.49$  Å et  $c = 3.43$  Å.

Les catalyseurs seraient donc des particules de  $\text{Pd}_2\text{Si}$ , ce qui est cohérent avec les observations *in situ* de S. Hofmann et al. [148]. Si l'on suppose que les catalyseurs étaient déjà du  $\text{Pd}_2\text{Si}$  avant croissance, alors sur le diagramme des phases Pd-Si, on se situe à  $x_{\text{Si}} \geq 43\%$ . Dans cette partie du diagramme il y a existence de phase liquide pour des températures supérieures à 892 °C. En supposant que le diagramme des phases est applicable aux particules, sous réserve qu'elles ne soient pas trop petites, on peut penser que la croissance, comme dans le cas du PtSi, s'opère par le mécanisme VSS. L'observation des catalyseurs après croissance va dans le sens de cette hypothèse. En effet, comme montrés sur la figure 4.32, les catalyseurs, ont typiquement la forme d'une capsule cylindrique situé à l'extrémité des fils ou bien celle d'une particule cristalline fortement facettée. Dans les deux cas, la forme du catalyseur est très différente de la forme sphérique des catalyseurs d'or en tête des fils obtenus par VLS.

Les raies du Si correspondant aux plans d'orientation (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0) sont également observables. La raie (4 0 0) est l'unique raie correspondant au substrat (même si elle intègre, sans doute, une partie des nanofils). En effet, vu que le substrat est un monocristal de structure cubique diamant orienté (1 0 0), les règles cristallographiques imposent que seuls les plans parallèles au plan (1 0 0) sont observables. Or la raie (1 0 0) et (2 0 0) du silicium, ne

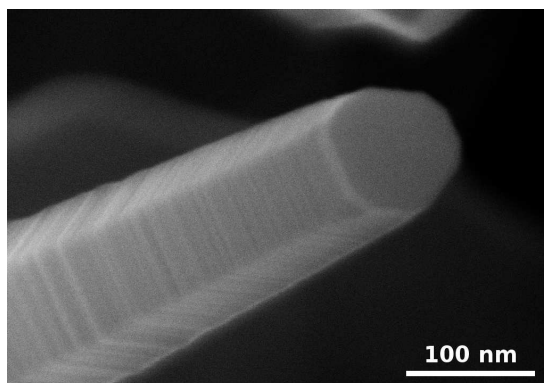




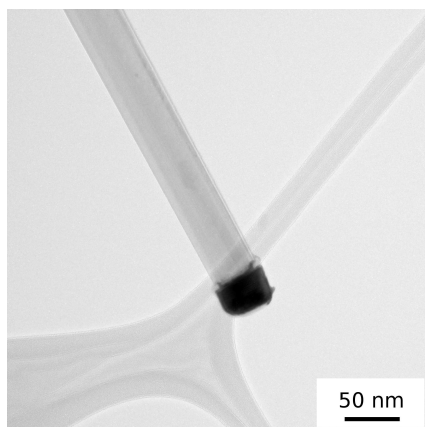
**Fig. 4.28:** Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'un film de PdSi sur substrat Si(1 1 1) recuit. Les croissances sont menées pendant 15 minutes, à  $P = 20$  mbar, pour un rapport des pressions partielles de silane et d'HCl fixé :  $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 0.08$  mbar / 0.27 mbar. Le gaz porteur est le dihydrogène,  $D_{H_2}^v = 3.7$  l/min.

répondant pas à loi de Bragg, sont interdites. Les autres raies du silicium sont donc dues à la présence des fils et du dépôt non catalysé, et montrent qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle.

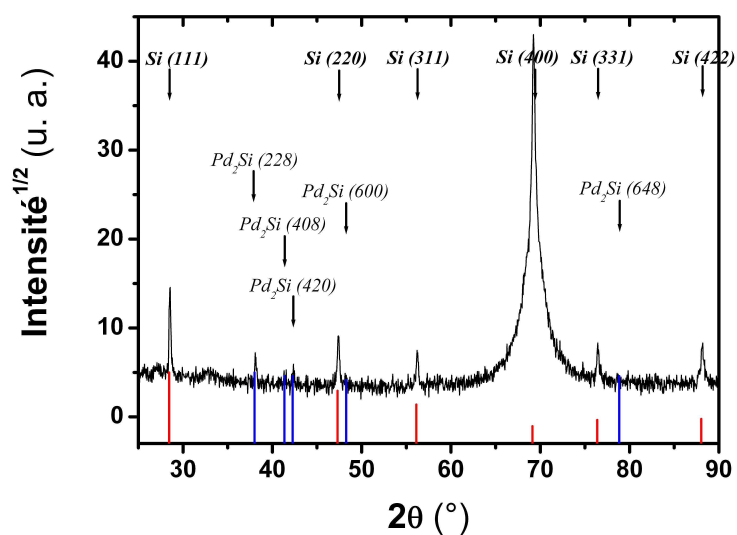
La croissance VSS de NFs Si avec le Pd<sub>2</sub>Si comme catalyseur a été observée in-situ, en microscopie électronique environnementale en transmission, par Hofmann et al. [148]. Les auteurs considèrent que le palladium quitte l'interface Si cristallin/siliciure de palladium, et réagit à la surface avec l'excès de silicium, généré par la décomposition du précurseur gazeux qui s'y produit. Ce qui se traduit par l'apparition de fronts de propagation de l'interface catalyseur - nanofil.



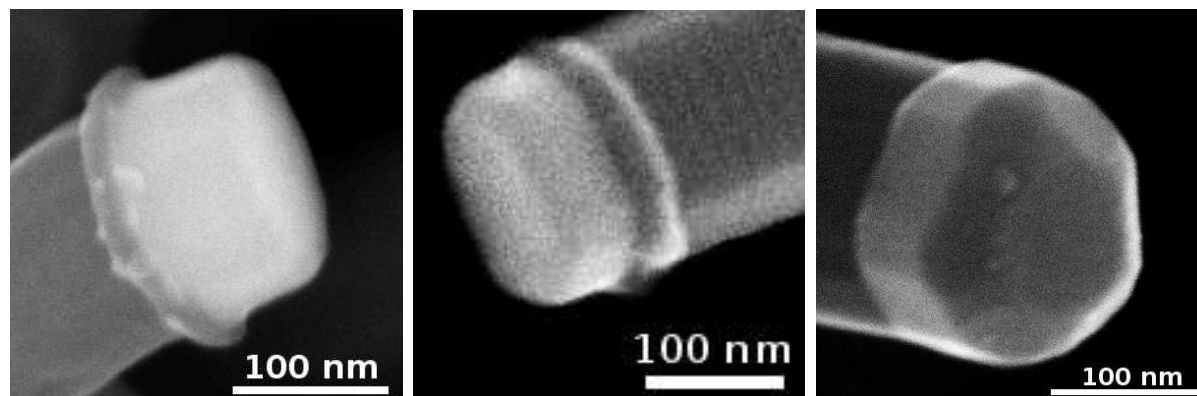
**Fig. 4.29:** Vue MEB d'un NF Si obtenu par catalyseur siliciure de palladium. Le fil est facetté. Sa section est probablement hexagonale.



**Fig. 4.30:** Vue MET d'un nanofil de silicium obtenu avec un catalyseurs  $\text{Pd}_2\text{Si}$ . Le nanofil est monocristallin. (Observations de , LMGP)



**Fig. 4.31:** Diffractogramme X relatif à un échantillon après croissance de fils (800 ° C). (Hervé Roussel, LMGP.)



**Fig. 4.32:** Vue MEB de catalyseurs Pd<sub>2</sub>Si à l'extrémité des nanofils. Les catalyseurs ont typiquement la forme d'un cylindre aplati qui suggère que les catalyseurs sont restés solides encours de croissance. Parfois les catalyseurs sont des particules fortement facettées. Dans les deux situations, les catalyseurs observés ont une forme bien différente de la forme sphérique des catalyseurs d'or en tête des fils obtenus par VLS.

#### 4.3.4.3 Conclusions

Les siliciures de palladium, plus précisément le Pd<sub>2</sub>Si, permettent la croissance de NFs Si par le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide. Les nanofils obtenus sont monocristallins.

#### 4.3.5 Autres catalyseurs

Dans nos conditions expérimentales, des tentatives avec d'autres siliciures métalliques (CoSi<sub>2</sub>, ErSi<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>) se sont avérées infructueuses.

Dans le cas de TiSi<sub>2</sub> et ErSi<sub>2</sub>, cela peut être dû à l'existence d'oxydes métalliques. On sait en effet, qu'à température ambiante, les siliciures d'erbium et de titane s'oxydent pour donner un mélange de SiO<sub>2</sub> et d'oxydes métalliques [174, 178]. Kamins et al. [43] ont néanmoins démontré la possibilité d'utiliser le TiSi<sub>2</sub> comme catalyseur de la croissance de NFs Si. Dans leur cas, les îlots de TiSi<sub>2</sub> nécessaires à la croissance des nanofils, sont réalisés par dépôt CVD, avant l'étape de croissance de fils, et sans remise à l'air intermédiaire.

Le CoSi<sub>2</sub> s'oxyde quant à lui à l'air en SiO<sub>2</sub> [175], qui aurait dû être retiré par le bain en solution HF effectué avant introduction dans le bâti CVD. Pour autant, rien ne prouve que le retrait de l'oxyde par l'acide fluorhydrique passive la surface du siliciure. Autre hypothèse : le Co n'aurait pas d'activité catalytique sur la dissociation du silane.

Quoi qu'il en soit, davantage d'études s'avèrent nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes qui empêchent la croissance des nanofils.

#### 4.3.6 Conclusions

Pour l'ensemble des catalyseurs siliciures étudiés, l'introduction d'HCl au gaz réactif permet en général, d'augmenter la vitesse de croissance des NFs Si. Il convient donc de s'interroger sur l'origine de cet effet. Les NFs obtenus via les catalyseurs siliciures croissent vraisemblablement par le mécanisme de croissance vapeur-solide-solide, décrit au §. 1.2.2.2 (page 24). Ce mécanisme peut être décomposé en la succession d'étapes suivante :

1. transport du gaz précurseur contenant le silicium vers les îlots catalytiques ;
2. l'adsorption du gaz à la surface de la particule considérée ;
3. sa décomposition ;



4. sa diffusion vers l'interface particule-solide, au travers de la particule ou sur ces flancs ;
5. la nucléation du silicium au niveau de l'interface particule-substrat, laquelle maintient le gradient de concentration nécessaire à la diffusion du matériau.

Pourquoi alors l'ajout d'HCl au mélange gazeux permet-il l'augmentation de la vitesse de croissance des NFs Si ? Autrement dit, sur laquelle de ces étapes l'HCl peut-il avoir une influence ?

Au niveau des étapes 2 et 3, on pourrait envisager une adsorption de l'HCl à la surface des particules de siliciures. Pour que cette dernière se traduise par une augmentation de la vitesse de croissance, cette adsorption ne doit pas être préjudiciable à l'adsorption et à la décomposition du silane. Il faudrait alors que la présence d'HCl adsorbé en surface du siliciure métallique accélère la décomposition chimique du silane. Cette hypothèse semble néanmoins difficile à vérifier en l'absence de connaissance des mécanismes réactionnels qui régissent la décomposition du silane en surface des siliciures, qui plus est, lorsque un autre corps (l'HCl) prend part à cette décomposition. C'est pourquoi nous l'écartons.

Une autre hypothèse, serait que, du fait de la chimisorption de l'HCl sur le Si [155], la probabilité que le silane s'adsorbe au niveau des catalyseurs soit augmentée.

Expliquons-nous au travers d'un cas simple. Supposons que nous ayons une surface composée de  $N$  sites d'adsorption. Pour faciliter le raisonnement, on considère une surface d'aire  $A$ , surface que l'on divise en  $N$  surfaces d'aire  $a$  ( $a=A/N$ ). Les  $N$  sites étant supposés identiques, la probabilité qu'une molécule s'adsorbe sur l'un des sites de  $1/N$ . Maintenant on considère qu'une part des sites d'absorption est déjà occupé. Soit  $n$  le nombre de sites déjà occupés. Il reste donc  $(N-n)$  sites disponibles. La probabilité qu'une molécule de silane de s'adsorber sur l'un des sites restant devient alors  $1/(N-n)$ . La probabilité d'adsorption a donc augmenté.

Revenons au cas de la croissance des fils. Le dépôt de silicium suppose que le silane s'adsorbe à la surface (sur la surface du substrat, sur les flancs des fils, à la surface des catalyseurs). Or, on sait que l'HCl se chimisorbe à la surface du Si, de sorte à rendre inactif les sites d'adsorption vis-à-vis du silane [155]. Donc, si l'on suppose que l'HCl s'adsorbe préférentiellement sur le silicium plutôt que sur les particules de siliciures, alors, la probabilité pour que le silane s'adsorbe au niveau des catalyseurs est augmentée. Ce qui peut se traduire par une décomposition du silane accrue au niveau des catalyseurs et donc une vitesse de croissance augmentée.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude exploratoire sur la possibilité de faire croître des nanofils à partir de siliciures métalliques. Les siliciures PtSi, NiSi, Pd<sub>2</sub>Si, TiSi<sub>2</sub>, ErSi<sub>2</sub> et CoSi<sub>2</sub> ont été étudiés.

Des croissances ont été possibles à partir de PtSi, NiSi, et Pd<sub>2</sub>Si. Les nanofils croissent par le mécanisme de croissance vapeur-solide-solide. Les fils, notamment à haute température ont un aspect conoïde, dû au dépôt non catalysé de silicium sur leurs flancs.

Pour minimiser cet effet l'ajout de HCl au mélange gazeux a été étudié. On montre que l'aspect conoïde des fils diminue d'autant plus que la pression partielle de HCl est forte. Parallèlement, l'introduction de HCl permet d'atteindre des vitesses de croissance de NFs Si d'autant plus élevées que la pression partielle de HCl est élevée. La diminution de l'aspect conoïde s'explique à la fois par cette augmentation de la vitesse de croissance des fils, mais aussi par la diminution du dépôt non catalysé de silicium sur les flancs des fils, causée par la présence de l'HCl.

---

---

L'augmentation de la vitesse de croissance des fils pourrait s'expliquer par l'hypothèse que l'HCl s'adsorbe sur la surface de Si plutôt que sur celle des siliciures, ce qui a pour effet d'augmenter la probabilité d'adsorption du silane sur les catalyseurs.

---



## Chapitre 5

# Vers l'intégration des nanofils

### Sommaire

<b>Introduction</b> . . . . .	<b>153</b>
<b>5.1 Croissance organisée</b> . . . . .	<b>154</b>
5.1.1 Par lithographie électronique . . . . .	154
5.1.2 Via photolithographie . . . . .	157
5.1.3 Via l'utilisation de colpolymères diblocs . . . . .	157
5.1.4 Conclusion . . . . .	161
<b>5.2 Mesures et dispositifs électriques</b> . . . . .	<b>161</b>
5.2.1 Conceptions de dispositifs basiques . . . . .	161
5.2.2 Exemples de caractéristiques I(V) . . . . .	164
5.2.3 Conclusions . . . . .	165
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>165</b>

### Introduction

Comme dit dans le chapitre introductif § 1.3 (page 34), les nanofils semiconducteurs, et *a fortiori* ceux de silicium, offrent de nombreux intérêts dans des domaines variés, allant de la nanoélectronique à la biologie, si toutefois les défis pour les intégrer dans des filières technologiques peuvent être relevés.

Le premier de ces défis concerne la possibilité de positionner les fils. C'est pourquoi de nombreux auteurs se sont attachés à réaliser des croissances organisées de NFs Si. Dans l'approche bottom-up, organiser la croissance revient à organiser au préalable les catalyseurs qui la permettent.

Les techniques habituelles de structuration de surface, telles que les lithographies optiques et électroniques ont été utilisées. Ainsi, Greyson et al. [74] ont utilisé la lithographie optique pour organiser la croissance de NFs ZnO, Mårtensson et al. [75], ainsi que Jensen et al. [76], la lithographie électronique pour organiser des champs de fils d'InP et InAs. La lithographie par nano-impression a été utilisée par Mårtensson et al. [29] pour réaliser des réseaux de fils d'InP. Nikoobakt et al. [81] ont appliqué cette même technique, couplée à l'utilisation de colloïdes d'or, pour localiser la croissance de NFs Si à l'échelle sub-micronique. Des techniques plus originales ont également été utilisées pour organiser des catalyseurs à la surface des substrats. C'est par exemple le cas de la lithographie par microsphères, utilisée par X. Wang et al. pour organiser la croissance de NFs de ZnO [80].

Toujours dans l'optique d'intégrer des NFSCs, des dispositifs électroniques à base de NFs ont été réalisés. La plupart du temps, il s'agit de dispositifs unitaires, comme ceux réalisés par l'équipe de C. M. Lieber [102, 104, 105]. Dans cette approche, les fils sont passés de leur substrat de croissance à une solution, ce qui permet de les redéposer sur toute sorte de surface. Une fois dispersés sur le substrat désiré, des contacts sont définis, par des étapes de lithographies, lift-off et dépôts métalliques, sur les NFs repérés préalablement par microscopie. Ce type d'approche reste donc très limité pour la réalisation simultanée d'un grand nombre de dispositifs. Dans le but de dépasser cette limite, des efforts sont menés pour organiser les fils après croissance par des méthodes de microfluidiques [93] et de diélectrophorèse [95, 96].

Des réalisations plus globales ont été menées, comme la croissance de nanofils au travers de tranchées [98, 99]. Toutefois, le problème du positionnement des catalyseurs sur le flancs des tranchées demeure, qu'il s'agisse d'un contrôle du positionnement ou de la densité des catalyseurs.

Enfin, la réalisation de dispositifs directement sur les fils encore sur leur substrat de croissance a été démontrée : V. Schmidt et al. [101], ainsi que Ng et al. [100] ont mis au point des réalisations génériques de transistors verticaux à grille enrobante.

Dans ce chapitre, que nous avons voulu prospectif, nous allons présenter des tentatives de réalisation de structures ou de dispositifs à base de nanofils, ainsi que quelques approches dédiées à l'étude des propriétés électriques des nanofils. Ainsi, dans une première partie, nous décrirons quelques essais effectués dans le but d'obtenir des réseaux de nanofils organisés, soit en faisant appels à la lithographie électronique ou optique, soit en faisant appel à l'utilisation de copolymères diblocs pour réaliser des masques de dépôt métalliques. Ensuite, dans une seconde partie, nous présenterons des réalisations de dispositifs électroniques rudimentaires à base de nanofils de silicium et leurs caractérisations électriques.

## 5.1 Croissance organisée

Il s'agit ici de présenter des tentatives d'obtention de réseaux de NFs. Il ne sera pas question de développement précis de méthode clé-en-main pour réaliser de telles structures ordonnées, mais il s'agit uniquement d'illustrer des voies d'approche possibles, et de pointer du doigt les difficultés à résoudre si on veut accéder à des réalisations davantage contrôlées.

### 5.1.1 Par lithographie électronique

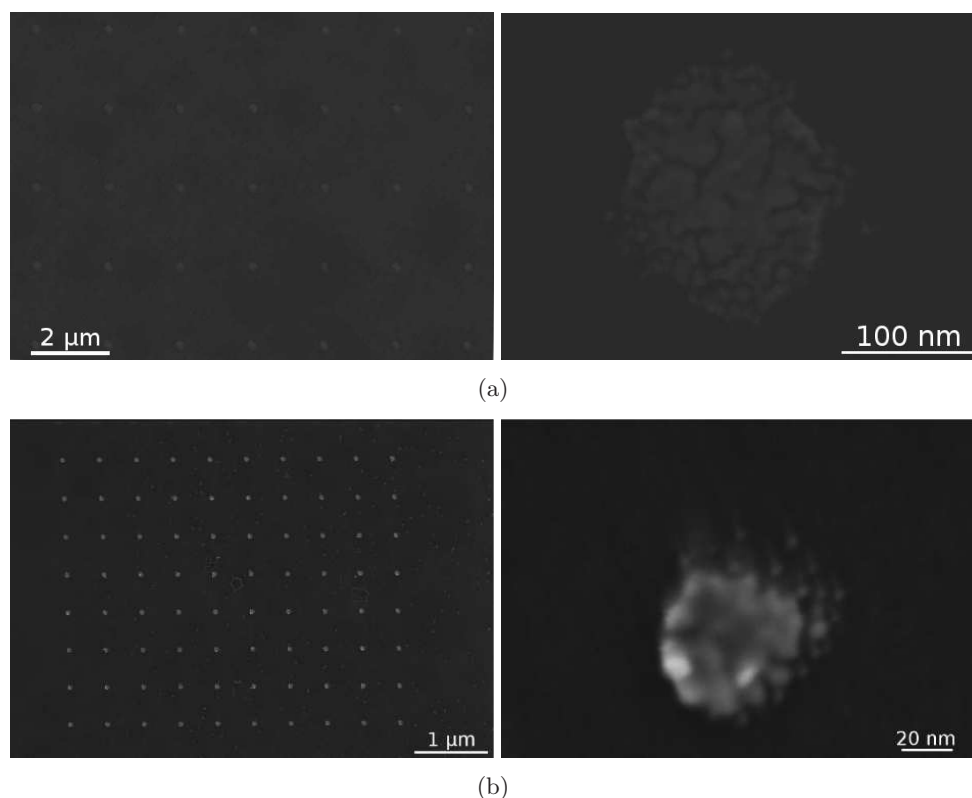
La lithographie électronique a été utilisée pour définir des réseaux de plots d'or, à partir desquels la croissance de NFs Si a été réalisée. Nous décrivons brièvement la réalisation de tels réseaux et les problèmes soulevés par la croissance de nanofils à partir de ces plots organisés.

Une couche de résine électrosensible positive - UV3 (lactate d'éthyle) ou PMMA (polyméthacrylate de méthyle) - est disposée sur un substrat Si(1 1 1). La résine est insolée par un faisceau d'électron, puis développée : des trous sont ainsi définis dans la résine. Celle-ci peut donc être utilisée comme masque de dépôt.

L'échantillon, après exposition à la vapeur d' $\text{HF-N}_4\text{F}$ , est introduit dans un évaporateur sous vide. Une couche de métal de 5 nm est déposée à la surface de l'échantillon. La résine est retirée dans un bain de solvant adéquat, soumis à ultrasons, puis l'échantillon est rincé à l'éthanol. À la surface de l'échantillon, ne restent que des plots d'or organisés selon le réseau défini lors de l'insolation de la résine.

Les échantillons sont ensuite chargés dans le réacteur CVD, où après une étape de recuit, une étape de dépôt est effectuée pour réaliser la croissance de nanofils de Si.

La figure 5.1 montre des exemples de réseaux de plots d'or à la surface de Si(1 1 1). Sur la figure 5.1.a., il s'agit d'un réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre, le pas du réseau est de 2  $\mu\text{m}$ . Sur la figure 5.1.b., il s'agit d'un réseau de plots d'or de 60 nm de diamètre, le pas du réseau est de 500 nm. Dans les deux cas, 5 nm d'or avaient été déposés.



**Fig. 5.1:** (a) Réseau de plots d'or de 100 nm de diamètre, le pas du réseau est de 2  $\mu\text{m}$ . (b) Réseau de plots d'or de 60 nm de diamètre, le pas du réseau est de 500 nm. Dans les deux cas, l'épaisseur d'or déposée est de 5 nm.

Des exemples de croissance obtenue sur des plots similaires à ceux montrés dans la figure 5.1 sont présentés sur la figure 5.2. Pour (a) et (b), il s'agissait de plots de 100 nm de diamètre, 5 nm d'épaisseur. Dans le cas (a), le recuit a été effectué à 850  $^{\circ}\text{C}$  pendant une minute, alors qu'en (b) il a été effectué à 750  $^{\circ}\text{C}$  10 minutes. Dans les deux cas la croissance a été menée à 550  $^{\circ}\text{C}$  pendant 10 minutes. En (c) il s'agit de fils obtenus à partir de plots d'or de 20 nm de diamètre et 5 nm d'épaisseur. Bien que l'ordre du réseau initial soit globalement conservé, ces images sont symptomatiques des obstacles à dépasser :

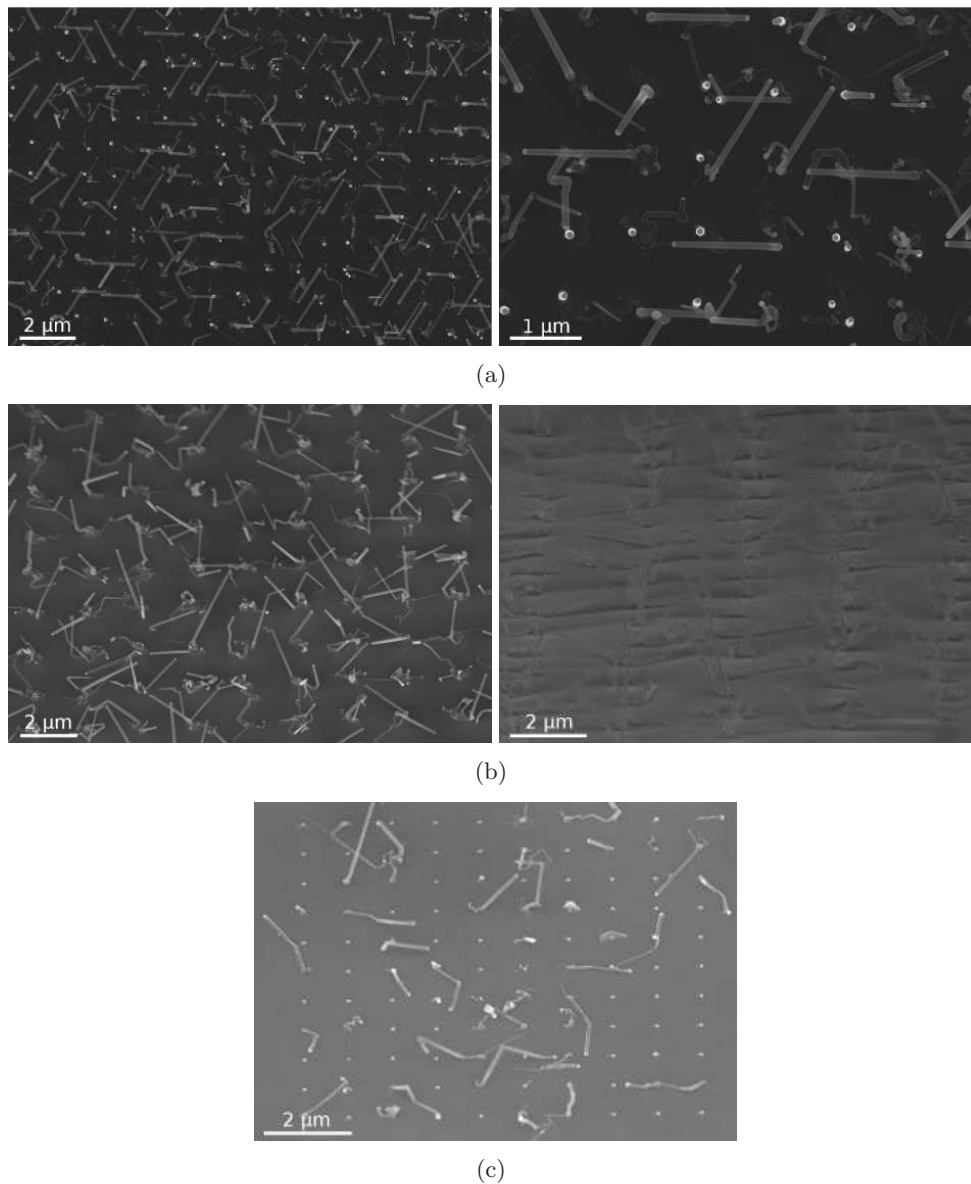
- des coudes apparaissent lors de la croissance des nanofils (ce qui est un problème intrinsèque à la croissance VLS des nanofils) ;
- il peut y avoir croissance de touffes de nanofils par îlot ;
- certains îlots n'initient aucune croissance (cas des îlots les plus petits).

La croissance de touffes de fils est due au démouillage des îlots d'or lors du recuit ou aux premiers instants de la croissance. Il est vraisemblablement dû au fait que la couche d'or déposée pour réaliser le catalyseur est trop faible. L'absence de croissance dans le cas des petits îlots peut avoir plusieurs origines. D'abord, il peut être dû à l'existence d'un rayon critique, comme celui présenté au chapitre 3.1, ou alors, plus trivialement, à la présence d'oxyde ou de résine entre le catalyseur et le substrat.

La première hypothèse est sans doute à rejeter, du fait que la taille des particules mises en



jeu n'est pas si petite<sup>1</sup>. C'est donc davantage l'état de l'interface entre le catalyseur et le substrat qui est à incriminer. Quoiqu'il en soit, en l'absence d'expérimentations supplémentaires, nous ne sommes pas en état de statuer plus précisément sur l'origine du blocage à la croissance observé.



**Fig. 5.2:** Vues en MEB de NFs Si obtenus à partir de catalyseurs disposés en réseau par lithographie électronique et lift-off. (a) et (b), il s'agissait de plots de 100 nm de diamètre, 5 nm d'épaisseur. Dans le cas (a), le recuit a été effectué à 850 °C pendant une minute, alors qu'en (b) il a été effectué à 750 °C 10 minutes. Dans les deux cas la croissance a été menée à 550 °C pendant 10 minutes. En (c) il s'agit de fils obtenus à partir de plots d'or de 20 nm de diamètre et 5 nm d'épaisseur.

En conclusion, l'obtention de réseaux de nanofils à partir d'un réseau de plots organisés est confrontée à une triple difficulté : réussir à faire croître des nanofils sans coude, n'obtenir qu'un

<sup>1</sup>Considérons un cylindre d'épaisseur  $h$  et de diamètre de  $d_c$ , son volume vaut  $V_{cylindre} = \pi \times (d_c/2)^2 \times h$ . En approximant la goutte de catalyseur par une demi-sphère de diamètre,  $d_g$ , et en négligeant la variation de volume de la goutte par dissolution de silicium dans l'or, la goutte a un volume de  $V_g = (2/3) \times \pi \times (d_g)^3$ , tel que  $d_g = 1/2 \times (3/2 \times h)^{1/3} \times (d_c/2)^{2/3}$ . En prenant  $h = 5$  nm,  $d_c = 50$  nm, on a :  $d_g = 32$  nm.

fil par plot défini par lithographie électronique, réussir à ce que chaque plot donne un fil. Le premier point concerne la maîtrise en elle-même de la croissance, le deuxième point concerne celle de la réalisation d'îlots de taille optimale et de définir le meilleur recuit possible. Le dernier point est sans doute relatif à la propreté des interfaces, et nécessite de développer des stratégies plus fines du développement de la résine et de la désoxydation de la surface du substrat.

### 5.1.2 Via photolithographie

La photolithographie a été utilisée pour organiser des îlots de catalyseurs siliciurés à la surface d'un substrat Si (1 0 0). Les étapes technologiques sont résumées sur la figure 5.3. Un substrat SOI (*silicon on insulator*) dont la couche de silicium (Si(1 0 0)) est de 70 nm, subit une oxydation à haute température (HTO -high temperature oxydation) pour obtenir une couche d'oxyde de 5 nm à sa surface. Une résine photosensible est déposée à la surface, insolée et développée. Les 5 nm d'oxyde thermique sont gravés ainsi que les 70 nm de silicium, avec arrêt de la gravure sur l'oxyde enterré. La résine est retirée. 10 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont déposés puis gravés anisotropiquement. Une désoxydation des 5 nm de l'HTO est effectuée et enchaînée avec un dépôt de Pt, une silicuration (recuit 550 °C, 30 secondes, sous atmosphère inerte) et un retrait du Pt ayant non réagi (Pt déposé sur l'oxyde enterré). Des plots de PtSi de 20 nm d'épaisseur sont ainsi définis. La figure 5.4 montre le résultat. Les plots sont constitués d'un bi-couche PtSi/Si(1 0 0), d'épaisseur de 20 nm et 70 nm, respectivement, et 1  $\mu\text{m}$  de diamètre.

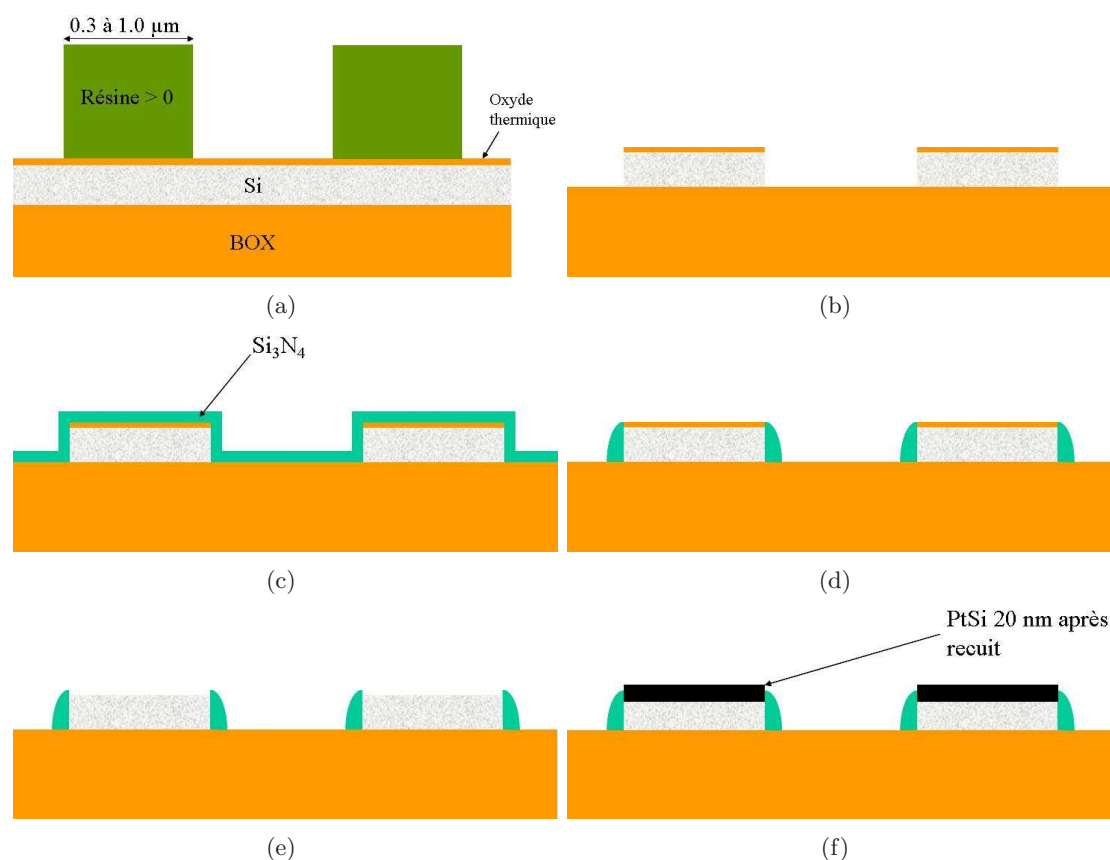
La figure 5.5 montre un exemple de croissance de NFs à partir des îlots sus-définis. Les échantillons sont recuits à 800 °C sous un flux d' $\text{H}_2$  pendant 15 minutes. Après recuit, la température est maintenue, et du silane et de l'HCl sont introduits (0.13 mbar). La définition des îlots et les paramètres de croissance n'ont pas été optimisés. Tous les plots n'induisent pas forcément la croissance de fil, et lorsqu'il y a croissance des fils, il peut y avoir plusieurs fils par plots. Les NFs obtenus ont toujours un diamètre bien inférieur à celui de l'îlot de PtSi.

En conclusion, cet exemple montre la possibilité de réaliser des réseaux d'îlots de PtSi en vue d'initier la croissance d'un réseau de NFs de Si. Cependant une étude en fonction des paramètres tels que les dimensions de ces îlots, ainsi que ceux relatifs à la croissance (durée et température de recuit, température de croissance, pression totale et partielles) reste à être menée, afin de réaliser des croissances optimales.

### 5.1.3 Via l'utilisation de copolymères diblocs

Des masques de copolymères diblocs ont également été utilisés pour réaliser des réseaux hexagonaux de métaux à partir desquels des croissances de nanofils de Si ont été réalisés. Ce travail est issu d'une collaboration avec Karim Aissou, CNRS/LTM, [179].

On parle de copolymères diblocs quand deux fragments de polymères de nature différentes, A et B, appelés blocs, sont reliés par un point de jonction de type liaison covalente pour former un polymère A-B. Différentes architectures de copolymères sont possibles, dont la plus simple et le copolymère linéaire (les deux chaînes se joignent l'une derrière l'autre). En solution, les chaînes de copolymères diblocs s'organisent en nanodomaine par répulsion mutuelle des blocs, de composition chimique différente, afin de minimiser l'enthalpie libre du système. Parmi l'ensemble des configurations pouvant être prises par les copolymères diblocs, existe la phase cylindrique hexagonale, représenté sur la figure 5.6. Par exemple, les blocs A se rassemblent en un cylindre, entouré d'une matrice de B. Les cylindres sont positionnés selon un réseau hexagonal. L'auto-organisation de ces cylindres perpendiculairement à la surface d'un substrat permet de réaliser des masques de dépôt ou de gravure. Il suffit en effet, après réticulation des blocs formant la matrice, de retirer les blocs situés à l'intérieur des cylindres à l'aide d'un solvant approprié. On

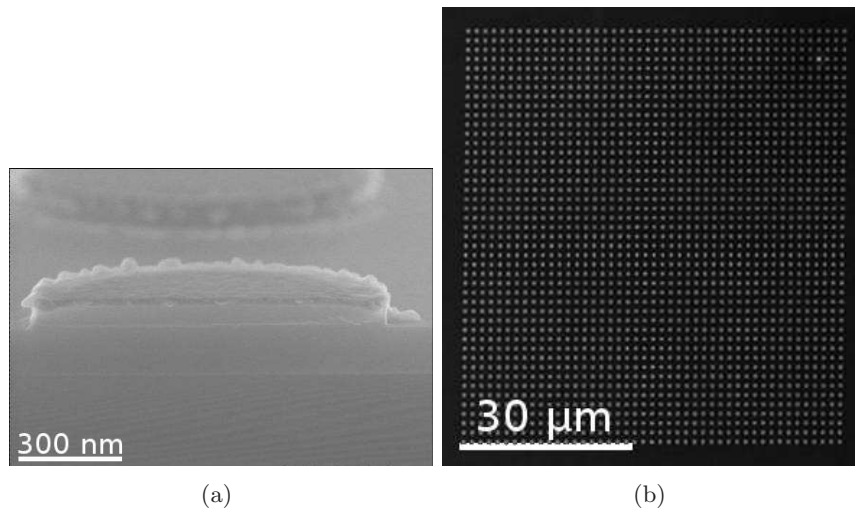


**Fig. 5.3:** Succession des étapes technologiques pour définir des îlots de PtSi sur substrat SOI. (a) Un substrat SOI (*silicon on insulator*) dont la couche de silicium ( $\text{Si}(1\ 0\ 0)$ ) est de 70 nm, subit une oxydation à haute température (HTO -high température oxydation) pour obtenir une couche d'oxyde de 5nm à sa surface. Une résine photosensible est déposée à la surface insolée et développée. (b) Les 5 nm d'oxyde thermique sont gravés ainsi que les 70 nm de silicium, avec arrêt de la gravure sur l'oxyde enterré. La résine est retirée. (c) 10 nm de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont déposés puis (d) gravés anisotropiquement. (e) Une désoxydation des 5 nm de l'HTO est effectuée et enchaînée avec (f) un dépôt de Pt, une silicuration (recuit 550 °C, 30 secondes, sous atmosphère inerte) et un retrait du Pt ayant non réagi (Pt déposé sur l'oxyde enterré). Des plots de PtSi de 20 nm d'épaisseur sont ainsi définis, avec un diamètre compris entre 300 nm et 1  $\mu\text{m}$ . (CEA-Léti.)

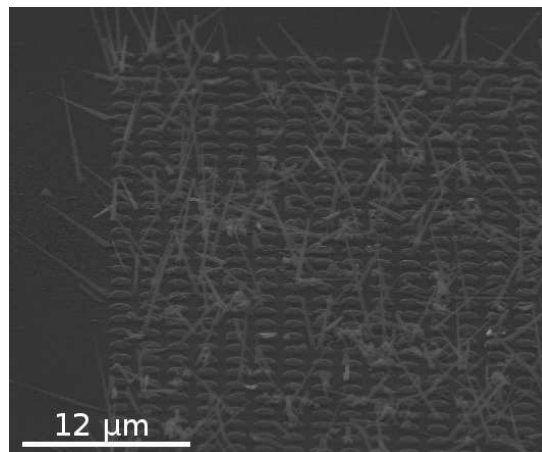
obtient alors une membrane poreuse, dont les pores cylindriques et verticaux par rapport au substrat, sont organisés selon un réseau hexagonal. Ensuite, par dépôt de métal et retrait de la résine, on obtient des réseaux de plots disposés, à la surface du substrat, selon le même réseau hexagonal. La figure 5.7 en montre un exemple : il s'agit de plots d'or de 20 nm de diamètre. Le pas du réseau est de 40 nm.

La figure 5.8 montre des nanofils de Si obtenus à partir des catalyseurs Au après recuits 850 °C, pendant 10 min, et un dépôt à 550 °C, 15 min,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar. Les fils obtenus ont un diamètre bien supérieur à ceux des plots initiaux. Le réseau régulier a disparu. Ceci est sans doute dû à une coalescence des gouttelettes lors du recuit ou aux premiers instants du dépôt.

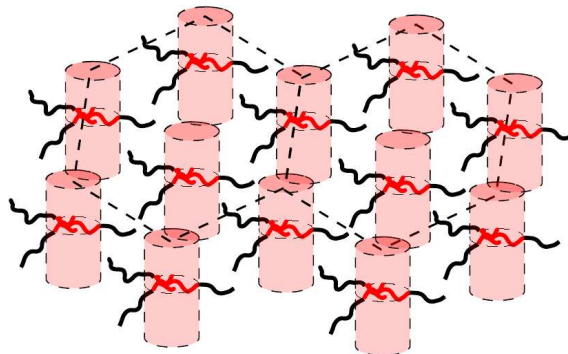
Nous nous sommes donc intéressé à la tenue des plots d'or lors du recuit. Les résultats sont présentés sur la figure 5.9. En (a) il s'agit des îlots avant recuit. On constate que les plots ont une morphologie en forme de sphère plus ou moins imparfaite. En (b), est présenté un réseau de plots d'or après recuit à 450 °C durant une heure. On observe que les plots restent organisés selon un réseau hexagonal et adopte une forme sphérique "parfaite". Cette morphologie est prise



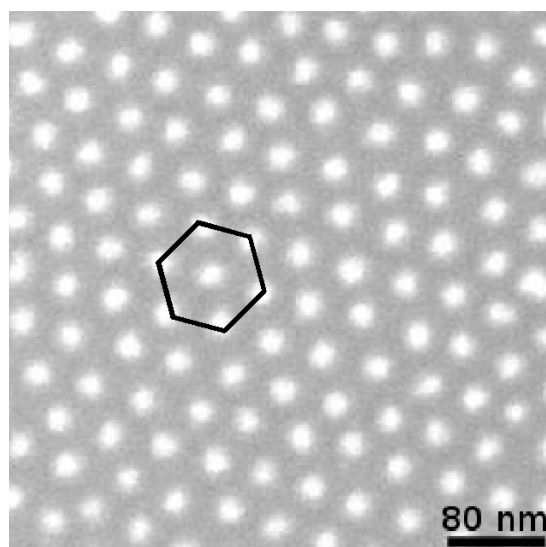
**Fig. 5.4:** Vue MEB de plots de PtSi définis sur SOI. Les plots sont constitués d'une bi-couche PtSi/Si(1 0 0), de 20 nm et 70 nm d'épaisseurs respectives. (a) Le diamètre des îlots est de 1 μm. (b) Le pas du réseau est de 1.5 μm. (CEA-LETI, T. Ernst, S. Bécu.)



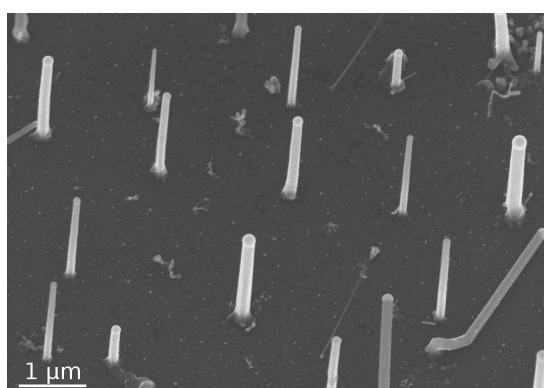
**Fig. 5.5:** Vue MEB de nanofils obtenus à partir d'îlots de PtSi définis sur substrat SOI.



**Fig. 5.6:** Représentation schématique d'une phase cylindrique hexagonale.



**Fig. 5.7:** Image MEB de plots d'or organisés par la technique de lithographie utilisant les copolymères diblocs.

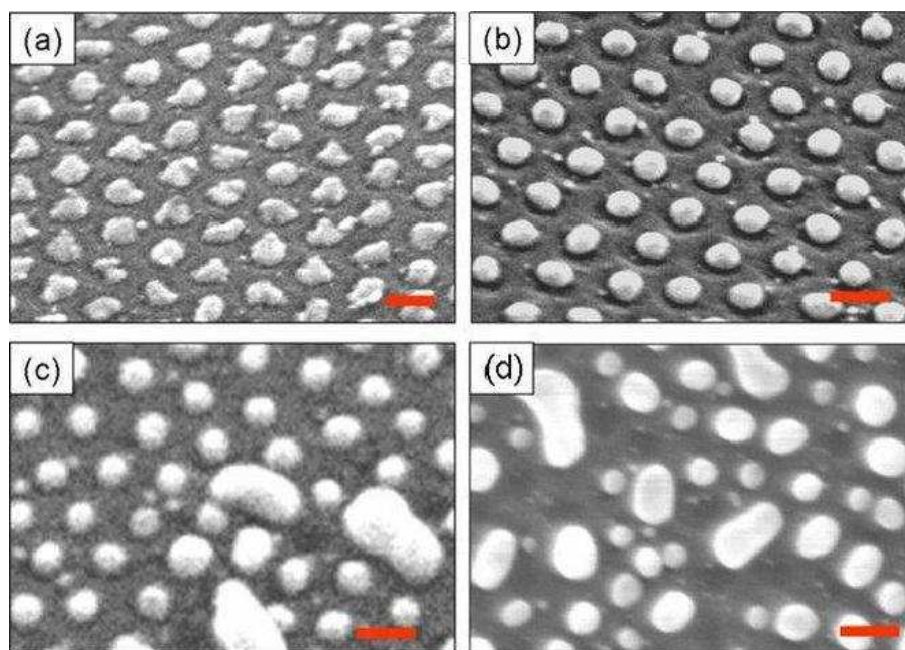


**Fig. 5.8:** Image MEB de nanofils obtenus à partir de plots d'or organisés par la technique de lithographie utilisant les copolymères diblocs. (Recuits  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ ,  $D_{\text{SiH}_4}^v = 3.7\text{ l/min}$ ,  $P = 20\text{ mbar}$ , pendant 10 min, et un dépôt à  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 15 min,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08\text{ mbar}$ .) L'organisation est perdue et les nanofils ont un diamètre bien supérieur à celui des plots initiaux (200 nm contre 20 nm.)

par les particules d'or afin de minimiser leurs énergies de surface lorsqu'elles sont portées à une température supérieure à celle de l'eutectique Au/Si. En (c), il s'agit des plots d'or après recuit à  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  durant une heure. Le réseau organisé de plots demeure toujours présent après traitement thermique. Néanmoins, on note la présence de plots surdimensionnés typique d'une coalescence de plusieurs billes d'or. Enfin, en la figure (d) représente un réseau de plots d'or recuit à  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant une heure. On observe sur cette image que le réseau a totalement disparu, et il ne demeure à la surface du substrat que des billes aléatoirement disposées et de tailles variées.

En définitive, l'organisation de plots d'or via l'utilisation de masques de copolymère dibloc s'avère intéressante parce qu'elle permet d'obtenir des réseaux organisés de plots de faible taille sur de larges échelles. Néanmoins, la proximité entre les catalyseurs rend ces derniers sensibles à la coalescence. Il est donc nécessaire de mettre en place des stratégies visant à inhiber cet effet, par exemple en travaillant à plus basse température, en augmentant la distance inter-plots, en transférant le réseau dans une matrice de  $\text{SiO}_2$  avant dépôt du métal pour isoler les plots les uns





**Fig. 5.9:** Image MEB de plots d'or après différents traitements thermiques. (a) Sans recuit. (b) Recuit à 450 °C pendant une heure. (c) Recuit à 550 °C pendant une heure. (d) Recuit à 650 °C pendant une heure. À partir de 550 °C, les plots d'or commencent à coalescer. Les barres d'échelle correspondent à 40 nm.

des autres, ou encore en utilisant des catalyseurs solides.

#### 5.1.4 Conclusion

Pour résumer, nous avons décrit des essais effectués dans le but d'obtenir des réseaux de nanofils organisés, soit en faisant appels à la lithographie électronique ou optique, soit en faisant appel à l'utilisation de copolymères diblocs pour réaliser des masques de dépôt métalliques. Ces approches nous ont permis de mettre en évidence les difficultés à relever pour réaliser de champs de fils organisés. Ces difficultés concernent (i) la préservation de l'ordre - qui nécessite d'empêcher les catalyseurs de coalescer, ou de se diviser (croissance en touffe), (ii) le rendement de croissance : chaque catalyseur doit donner un fil.

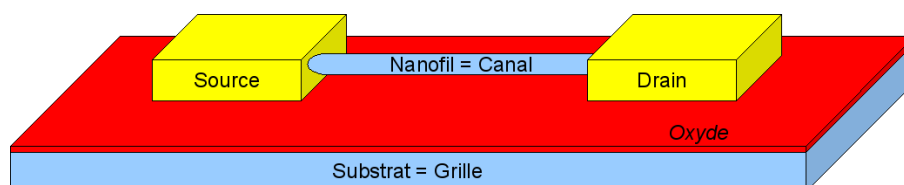
## 5.2 Mesures et dispositifs électriques

### 5.2.1 Conceptions de dispositifs basiques

Notre but est ici la réalisation de structures de base permettant de mettre en évidence un effet de champ dans les NFs Si, en vue de l'étude des propriétés de transport dans les nanofils. La structure à réaliser est définie par le croquis 5.10. Elle consiste en un MOSFET à NF horizontal, où le fil joue le rôle de canal, la face arrière du substrat celle de grille. Des contacts métalliques, jouant le rôle de la source et du drain, sont définis à chaque extrémité du fil par différentes approches. Nous illustrons ici différentes stratégies possibles allant de la croissance directe de structure à la prise de contact sur fils dispersés après croissance. Les caractéristiques électriques obtenues seront données dans un second temps. En effet, nous avons préféré les regrouper, du fait de leurs similitudes, indépendantes des étapes technologiques nécessaires à l'obtention des



dispositifs.



**Fig. 5.10:** Schéma d'un transistor à effet de champ horizontal à nanofil.

### 5.2.1.1 Croissance directe entre électrodes

Une première approche consiste à faire croître un nanofil entre deux électrodes. Pour ce faire, une couche de 20 nm de  $\text{SiO}_2$  est d'abord formée à la surface d'un substrat de silicium par oxydation thermique. Des électrodes sont conçues par utilisation de lithographie électronique sur une résine UV3. Ensuite, une couche de catalyseur d'or de 20 nm et une couche de métal de contact de 100 nm d'Al sont déposées par évaporation thermique sur le substrat Si/ $\text{SiO}_2$ . Le retrait de la résine définit les électrodes. Les échantillons sont ensuite chargés dans le réacteur CVD. La croissance est réalisée à 450 °C, sous silane dilué dans le gaz porteur (dihydrogène -  $D_{H_2}^v = 3.7L/min$ ). La photographie MEB (figure 5.11), montre un exemple de fils ayant cru entre deux électrodes. Elle montre que la croissance des nanofils se produit entre les électrodes prédéfinies, avec une nucléation sur les flancs des électrodes, et non au-dessus de ces dernières. Cela indique que sous ces conditions de croissance, l'aluminium ne catalyse pas la décomposition du silane, sans doute du fait de la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium et/ou d'une température de croissance trop faible. La réactivité chimique se produit uniquement sur la tranche des électrodes, là où la couche d'or émerge. En outre, le diamètre des nanofils est d'environ de 20 nm, donc proche de l'épaisseur de la couche d'or. En conclusion, l'or est le seul catalyseur de la bicouche métallique permettant la croissance des NFs Si dont le diamètre semble être fixé par l'épaisseur de la couche.

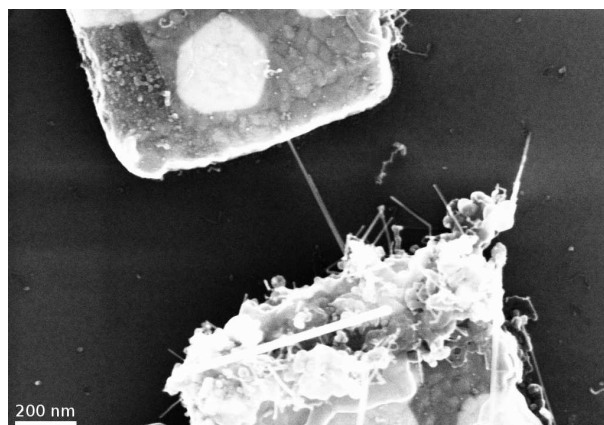
Des observations en MEB plus poussées montrent que les nanofils croissent horizontalement en suivant la surface de  $\text{SiO}_2$ . Ceci pourrait s'expliquer par des effets de mouillage entre la goutte liquide de catalyseur et la surface de l'échantillon pendant la croissance. En quel cas, le catalyseur liquide adhérerait sur la surface de  $\text{SiO}_2$  pendant qu'il est progressivement repoussé par la cristallisation s'opérant à l'interface liquide-solide. Le phénomène est schématisé sur la figure 5.12.

Cette approche permet l'obtention de structures multi-canales (lorsque plusieurs fils joignent deux électrodes). Naturellement, en vue de ne faire croître qu'un nanofil par électrode, il est nécessaire de mettre en place des stratégies spécifiques.

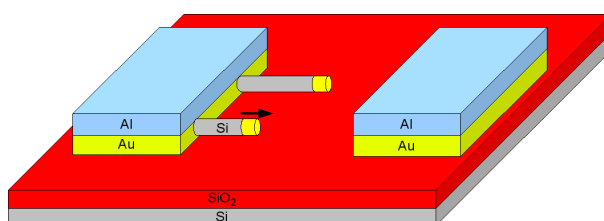
Les propriétés électriques du dispositif montré sur la figure 5.11 en fonction des tensions de grille et de source-drain ont été mesurées à température et atmosphère ambiantes en utilisant un dispositif de caractérisation des semiconducteurs Keithley 4200. Les résultats électriques seront présentés dans la section suivante.

### 5.2.1.2 Prises de contact par dépôts métalliques assistés par faisceau d'ions focalisés

Nous avons également procédé à des dépôts métalliques par faisceau d'ions focalisés (FIBID - Focus Ion Beam Induced Deposition) en vue de contacter des nanofils dispersés à la surface d'un



**Fig. 5.11:** Vue MEB de nanofils ayant cru entre deux électrodes bicouches Au/Al, substrat Si oxydé.



**Fig. 5.12:** Schéma représentant la croissance directe de nanofils entre électrodes. Brevet B. Salem, CNRS/LTM

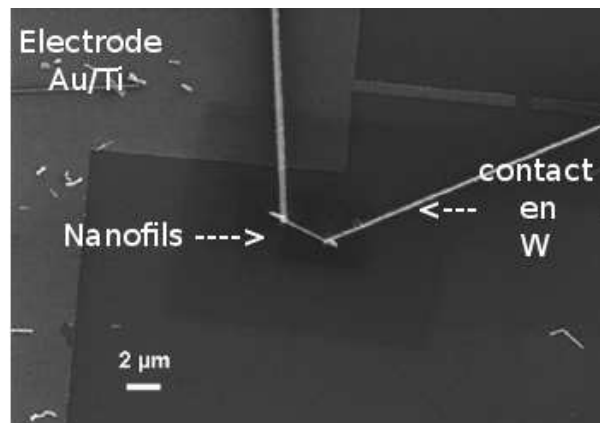
substrat où des électrodes avaient été prédéfinies. Le FIBID consiste à décomposer un précurseur (la plupart du temps il s'agit d'un organométallique gazeux) à la surface d'un échantillon sous le faisceau d'ions focalisés. Ce travail est le fruit d'une collaboration avec F. Bedu et H. Dallaporta du CNRS/CRMCN.

Les NFs Si sont dispersés sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sur lesquels des électrodes Au/Ti ont préalablement été définies par photolithographie. L'oxyde est de 200 nm d'épaisseur. Les électrodes ont des épaisseurs de 20 nm pour l'Au et 60 nm pour le Ti. Les nanofils sont connectés individuellement dans un microscope électronique à balayage muni d'un canon à ions et d'un capillaire permettant l'injection d'hexacarbonyle de tungstène : les fils à connecter sont repérés en MEB, la connection est réalisée grâce au dépôt de tungstène induit par le faisceau d'ion focalisé qui vient craquer localement l'organométallique. Le dépôt est commencé au niveau des électrodes et est déplacé lentement vers l'une des extrémité du nanofil choisi. Les conditions FIBID utilisées sont celles décrites dans la référence [180].

Une vue MEB d'un fil contacté par cette méthode est montrée figure 5.13. On y distingue les électrodes d'Au/Ti, les connexions en W, et le NF Si. Dans le cas présent, il s'agit d'un NF dont la croissance a été réalisée à  $650^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$  mbar. Les mesures électriques ont été effectuées avec un système de caractérisation des semiconducteurs *Keithley 4200* à température et atmosphère ambiantes.

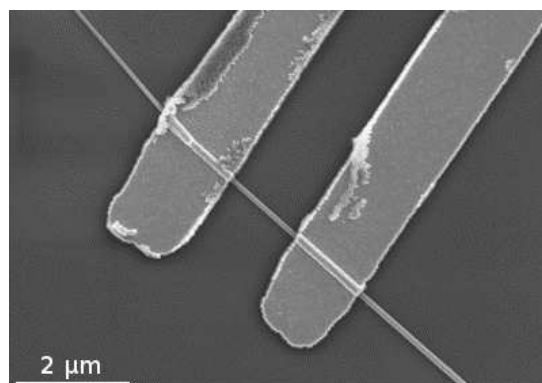
### 5.2.1.3 Définition d'électrodes via lithographie optique sur nanofils dispersés

L'utilisation de la photolithographie permet également la réalisation de contacts sur des fils dispersés à la surface d'un substrat. De la même manière qu'expliquée précédemment, les NFs Si sont dispersés sur un substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . L'oxyde est de 200 nm d'épaisseur. Ensuite une résine



**Fig. 5.13:** Vue MEB d'un nanofil contacté par FIBID (Frédéric Bedu, Hervé Dallaporta, CNRMCN, Marseille).

photosensible est disposée à la surface de l'échantillon. Les nanofils sont repérés optiquement dans le microscope utilisé pour réaliser la photolithographie et le masque et l'échantillon sont alignés selon la position des fils repérés. Après insolation et développement de la résine, un double dépôt métallique est effectué (respectivement de 20 nm de Ti et 60 nm d'Au). Enfin la résine est retirée. Des contacts sont ainsi réalisés sur des NFs Si. La figure 5.14 montre un exemple de NFs contactés en deux points.

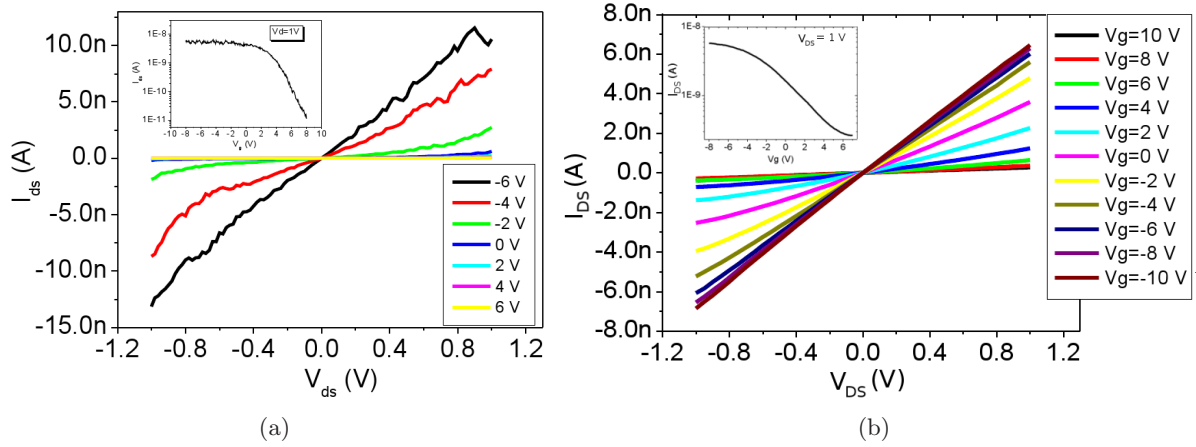


**Fig. 5.14:** Vue MEB de nanofils contactés à l'aide de la photolithographie. Le fil, de 96 nm de diamètre, est contacté en deux points, distants de 1.5 μm.

### 5.2.2 Exemples de caractéristiques $I(V)$

Nous avons représenté sur la figure 5.15, les caractéristiques courant-tension  $I_{DS}-V_{DS}$ , obtenues sur les structures présentées aux figures 5.11 et 5.13, pour différentes tension de grille. La figure 5.15.a. représente la caractéristique du fil ayant cru entre deux électrodes représenté figure 5.11 ; en b. il s'agit de celle d'un fil contacté par FIBID représenté sur la figure 5.13.

Dans tous les cas observés, la conductance diminue lorsque la tension de grille,  $V_G$ , positive, augmente, et à l'inverse, diminue quand  $V_G$ , négatif, diminue. Les nanofils montrent donc une réponse à l'effet de champ typique d'un dopage de type p. Les inserts (figure 5.15) montrent des caractéristiques de transfert  $I_{DS}-V_G$  mesurées à  $V_{DS} = 1V$ , après plusieurs cycles de mesure. La



**Fig. 5.15:** Caractéristique I/V de NFs Si. (a) Le fil a un diamètre de 20 nm, et est contacté en deux points, distants de 500 nm. (b) Le fil a un diamètre de 130 nm, et est contacté en deux points distants de 3.9  $\mu\text{m}$ .

modulation de la conductance par effet de champ est clairement observée lors de la polarisation de la grille, avec une modulation de 2 à 3 ordres de grandeur sur la modulation de courant sur la gamme de tension de grille balayée. Les FETs obtenus présentent une plage dynamique de grille dans la région passante d'environ 2 V par décade, ce qui montre une modulation de conductance efficace en dépit de l'utilisation d'un substrat peu dopé comme grille-arrière. Des mesures pratiquées sur des FET à grille arrière à base de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi et connectés par photolithographie montrent le même comportement de type p.

Nous pensons que cet effet peut être dû : (i) à un dopage résiduel intrinsèque du réacteur de CVD, (ii) l'accumulation de porteurs à l'interface NF Si/SiO<sub>2</sub> natif, (iii) la présence d'aluminium venu de la couche de contact. Des mesures C(V), réalisées sur des couches 2D épitaxiées dans le réacteur CVD, montrent que ces dernières ont un dopage de type p de l'ordre de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

### 5.2.3 Conclusions

Nous avons illustré des voies d'approche possibles de conception de dispositifs basiques devant permettre l'étude des propriétés de transport des nanofils. Les structures ainsi réalisées ne sont pas optimisées mais permettent de souligner les difficultés décisives et basiques, inhérentes à la réalisation de dispositifs électroniques à base de nanofils. Ainsi en va-t-il de la réalisation des contacts, de l'existence des défauts d'interface et de surfaces, qui dégradent les performances des dispositifs. Il est donc nécessaire de mettre en oeuvre des stratégies spécifiques, notamment de passivation de surface, pour dépasser ces difficultés.

## Conclusion

Au travers de ce chapitre prospectif, nous avons présenté des tentatives de réalisation de champs de fils organisés et de dispositifs à base de nanofils caractérisés électriquement.

Ainsi, dans une première partie, nous avons décrit des essais effectués dans le but d'obtenir des réseaux de nanofils organisés, soit en faisant appels à la lithographie électronique ou optique, soit en faisant appel à l'utilisation de copolymères diblocs pour réaliser des masques de dépôt métalliques. Ces approches nous ont permis de mettre en évidence les difficultés à surmonter pour réaliser de champs de fils organisés. Ces difficultés concernent (i) la préservation de l'ordre

- qui nécessite d'empêcher les catalyseur de coalescer, ou de se diviser (croissance en touffe), (ii) le rendement de croissance : chaque catalyseur doit donner un fil.

Ensuite, dans une seconde partie, nous avons montré différentes réalisations de dispositifs électroniques à base de nanofils de silicium et leurs caractéristiques électriques. Ces dispositifs ont été obtenus soit par croissance directe, soit par prise de contact après dispersion des NFs à la surface d'un substrat approprié. La prise de contact a été assurée soit par FIBID, soit par photolithographie suivi de dépôt métallique. Les mesures montrent que les nanofils obtenus ont une réponse à l'effet de champ typique d'un dopage de type p, dont l'origine peut être due à un dopage résiduel intrinsèque du réacteur de CVD, à une accumulation de porteurs à l'interface NF Si/SiO<sub>2</sub> natif, à la présence d'un métal issu des couches métalliques de contact.

---

## Conclusion générale

L'objectif principal des travaux exposés dans ce mémoire était la croissance des nanofils de silicium en vue d'applications technologiques, et plus spécialement microélectroniques. Le premier chapitre nous a permis de montrer la forte potentialité de ces structures pour les nanotechnologies, de souligner les enjeux que pose leur intégration, de décrire les différentes voies et les mécanismes qui permettent leur obtention.

Le premier point à contrôler est la croissance. C'est pourquoi le deuxième chapitre a été dédié à l'étude de la croissance des nanofils de Si, avec le silane comme précurseur gazeux et l'or comme catalyseur, parce que le système Or-Silicium, à travers le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide est le paradigme de la croissance des nanofils de silicium. Dans ce chapitre, nous avons décrit la morphologie des nanofils obtenus et l'impact des paramètres de croissance (pression partielle du précurseur gazeux, température du dépôt, durée du dépôt, pression partielle d'HCl) sur cette dernière. La cinétique de croissance a été le deuxième sujet étudié. Nous sommes intéressés à la relation entre la vitesse de croissance et le diamètre des nanofils, pour des températures inférieures à 700 °C. Nous avons vu qu'il existait un diamètre  $d_0$  de l'ordre de 100 nm, pour lequel la vitesse apparente de croissance, ou la longueur des fils, était maximale. Pour des diamètres inférieurs à  $d_0$  la longueur des fils croît avec le diamètre, alors qu'elle décroît au-delà. Nous avons proposé un modèle semi-empirique basé d'une part sur l'effet Gibbs-Thomson et le couplage incorporation-cristallisation du silicium (modèle de Schmidt) et un retard apparent à la croissance. Pour les faibles diamètres, c'est l'effet Gibbs-Thomson avec couplage entre incorporation-décomposition du Si qui domine, alors que pour les gros diamètres, c'est l'effet du retard qui deviendrait prépondérant. Le rôle de la température sur la vitesse de croissance moyenne a été également regardé. On montre que pour une température inférieure à 700 °C, la vitesse de croissance moyenne est activée thermiquement avec des énergies d'activation de l'ordre de 60 - 65 kJ/mol. Au-delà de cette température, la vitesse de croissance se dégrade, probablement du fait d'une concurrence du dépôt non catalysé. L'ajout d'HCl, connu pour limiter le dépôt de silicium non catalysé, limite cette dégradation de la vitesse de croissance des nanofils.

Partant de l'observation que des nanoparticules d'or pouvaient être présentes à la surface des nanofils de Si, nous nous sommes intéressés à la croissance de structures branchées (nanarbres). D'abord, une étude expérimentale, couplée à une approche thermodynamique, nous a permis de déterminer une condition nécessaire à la croissance de nanobranches (et de nanofils) de faible diamètre (i.e. < 10 nm), par croissance VLS. Nous avons en effet montré, par l'expérience, l'existence d'un rayon critique pour la croissance VLS des nanofils de silicium et la dépendance de ce rayon avec la pression partielle du précurseur gazeux. Nous avons proposé une origine thermodynamique qui établit quantitativement la dépendance du rayon critique en fonction de la sursaturation en silicium dans la gouttelette de Au/Si. À sursaturation donnée, la croissance des branches (ou des fils) peut avoir lieu pour les gouttes ayant un rayon supérieur à ce rayon critique. Ensuite, des structures branchées ont été obtenues à des températures allant jusqu'à

---



100 °C sous l'eutectique. Dans ces gammes de températures, la croissance vapeur-solide-solide des troncs a été observée. Pour autant, nos observations ne nous ont pas permis de conclure quant à la nature du mécanisme gouvernant la croissance des branches. Vraisemblablement, il y a coexistence de croissance VSS et de croissance VLS. L'énergie d'activation de croissance des branches est de l'ordre de 130 kJ/mol dans cet intervalle de température étudié.

L'or étant un matériau indésirable pour de nombreuses applications microélectroniques, nous avons prospecté d'autres catalyseurs, compatibles CMOS, capables d'initier la croissance de nanofils de silicium. Notre étude s'est portée vers l'utilisation de siliciures métalliques (siliciures de platine, de nickel, de palladium). Avec ces catalyseurs, les nanofils croissent par le mécanisme de vapeur-solide-solide. Les fils, notamment à haute température ont un aspect conoïde, dû au dépôt non catalysé de silicium sur les flancs des nanofils de silicium. L'ajout d'HCl au mélange gazeux permet d'amoindrir cet effet et d'augmenter les vitesses de croissance.

Enfin, nous avons voulu illustrer notre travail par des réalisations davantage orientées vers l'intégration technologique. Ainsi, dans une première partie, nous avons décrit des essais effectués dans le but d'obtenir des réseaux de nanofils organisés, soit en faisant appels à la lithographie électronique ou optique, soit en faisant appel à l'utilisation de copolymères diblocs pour réaliser des masques de dépôt métalliques. Ces approches nous ont permis de souligner les difficultés à surmonter pour optimiser la réalisation de tels objets. Ces difficultés concernent (i) la préservation de l'ordre - qui nécessite d'empêcher les catalyseur de coalescer, ou de se diviser, (ii) le rendement de croissance (chaque catalyseur doit donner un fil). Ensuite, dans une seconde partie, nous avons montré différentes réalisations de dispositifs électroniques à base de nanofils de silicium et leurs caractéristiques électriques. Ces dispositifs ont été obtenus soit par croissance directe, soit par prise de contacts après dispersion des nanofils à la surface d'un substrat approprié. La prise de contacts a été assurée soit par FIBID, soit par photolithographie suivi de dépôts métalliques. Les mesures montrent que les nanofils obtenus ont une réponse à l'effet de champ typique d'un dopage de type p, dont l'origine peut être due à un dopage résiduel intrinsèque du réacteur de CVD, à une accumulation de porteurs à l'interface NF Si/SiO<sub>2</sub> natif, ou à la présence d'un métal issu des couches métalliques de contact.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses.

Elles concernent d'abord la réalisation de champs de fils localisés, parfaitement contrôlés, sur des échelles de surfaces importantes ( $>> \mu\text{m}^2$ ).

Au regard de la problématique de l'intégration, le dopage des nanofils est un point dont on ne peut faire l'économie et qui doit être absolument traité. Différentes stratégies sont envisageables : dopage en cours de croissance par ajout de gaz dopants au mélange réactif, ou après croissance par diffusion. On ne peut exclure *a priori* que l'ajout de gaz dopants au mélange réactif ne modifie pas les cinétiques de croissance et la morphologie des fils obtenus. Ce point devra donc être étudié. En parallèle, des stratégies de mesures du dopage doivent être également développées ou appliquées au nanofils (SIMS, spectroscopie Raman, etc.).

En ce qui concerne la réalisation des dispositifs électroniques, la définition de contacts peu résistifs restent un point à étudier. On peut envisager d'utiliser des métaux permettant une siliciuration, comme le nickel. Pour la réalisation de dispositifs de type MOSFET, il reste à contrôler la passivation du fil, soit par oxydation du fil, croissance d'un *high-k* en surface du fil, ou encore par fonctionnalisation moléculaire du canal.

Enfin, un dernier point qui demanderait aussi à être étudié est la croissance de nanofils via les catalyseurs siliciurés, à plus basse température. L'utilisation du PECVD pourrait peut-être s'avérer utile, si toutefois celle-ci ne diminue pas la sélectivité du dépôt de la croissance au niveau du catalyseur par rapport au reste de la surface du substrat.

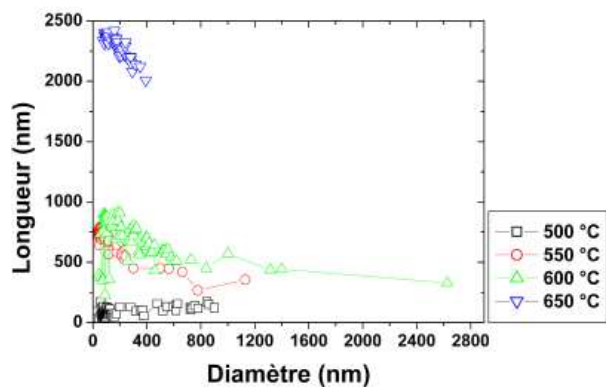
## Annexe A

# Résultats expérimentaux

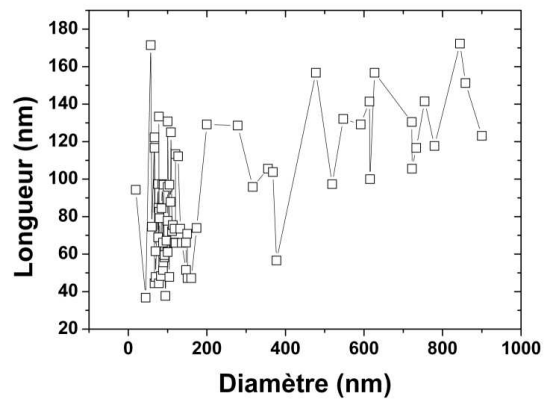
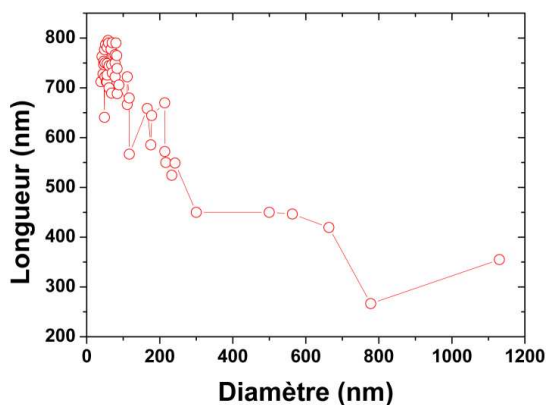
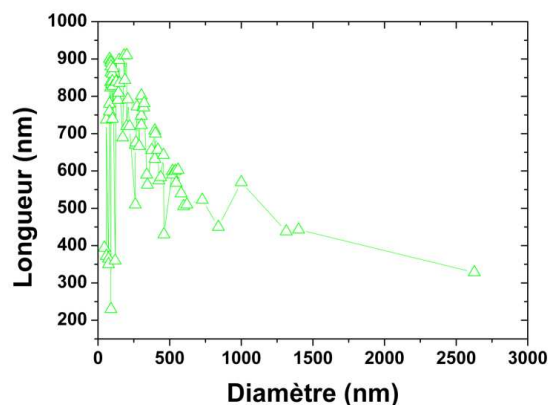
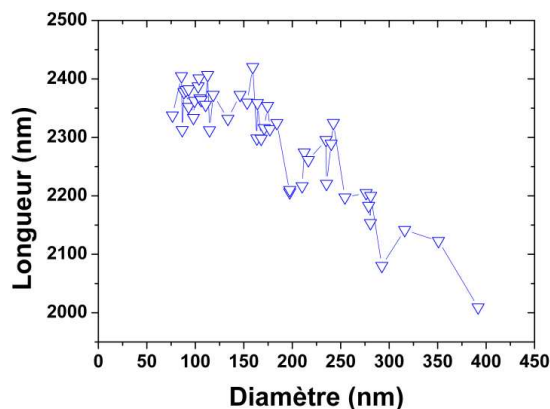
Dans cette annexe, nous avons fait figurer l'ensemble des résultats expérimentaux discutés au paragraphe 2.4.2, page 87. Les courbes suivantes représentent la longueur des fils en fonction de leur diamètre pour l'ensemble des conditions expérimentales explorées.

### A.1 En fonction de la température

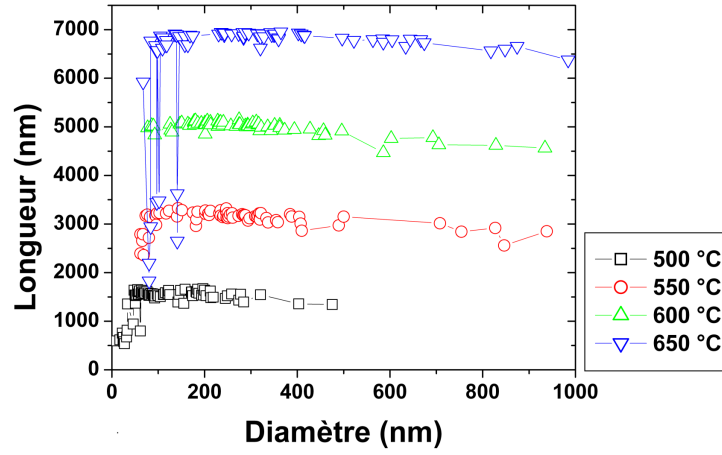
---



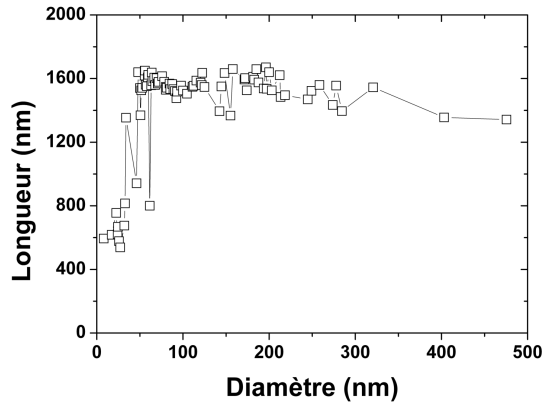
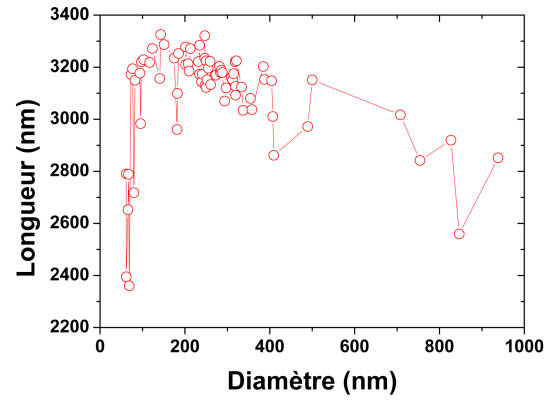
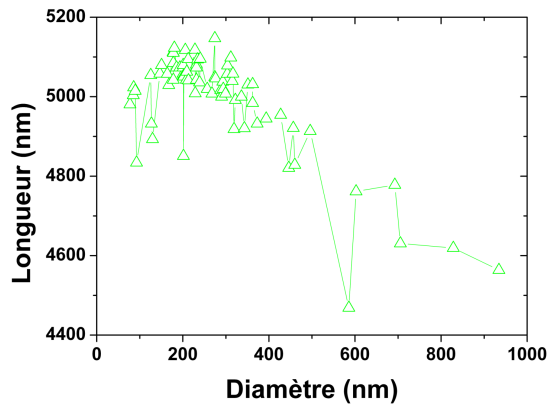
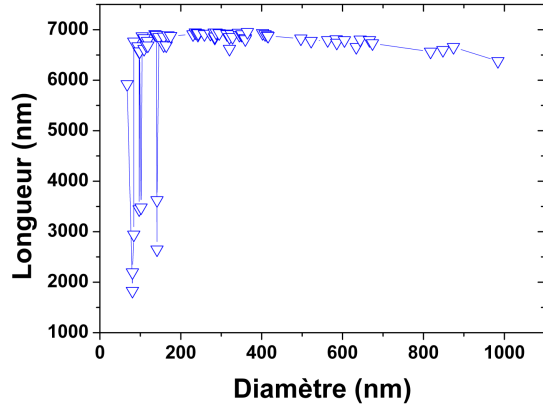
(a) Quatre températures de croissance

(b)  $T_C = 500^\circ \text{C}$ (c)  $T_C = 550^\circ \text{C}$ (d)  $T_C = 600^\circ \text{C}$ (e)  $T_C = 650^\circ \text{C}$ 

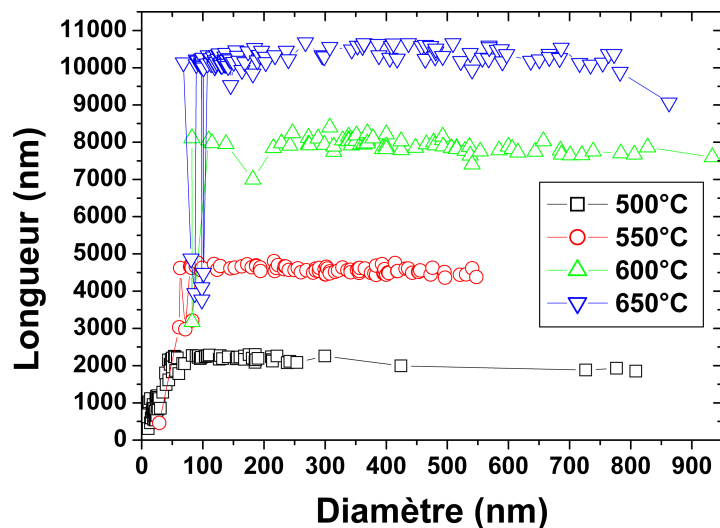
**Fig. A.1:** Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la température. ( $P_{SiH_4} = 0.05$  mbar,  $\tau_d = 15$  min.) (a) Pour les quatre températures de dépôt, (b)  $T_C = 500^\circ \text{C}$ , (c)  $T_C = 550^\circ \text{C}$ , (d)  $T_C = 600^\circ \text{C}$ , (e)  $T_C = 650^\circ \text{C}$ .



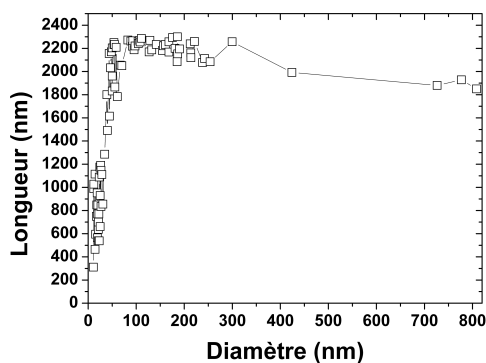
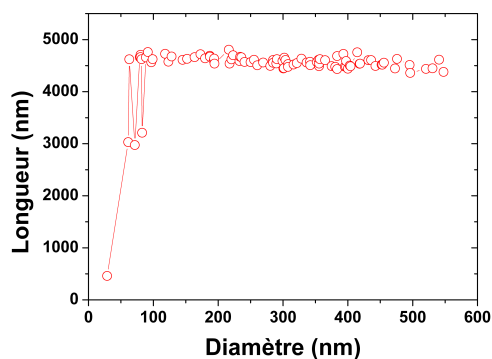
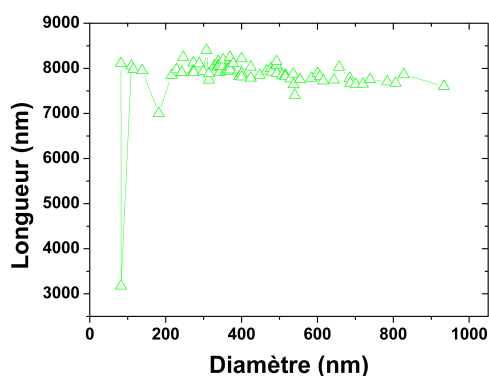
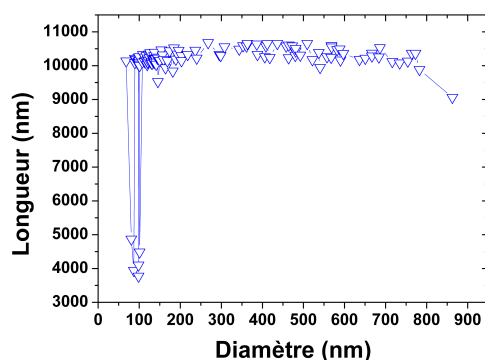
(a) Quatre températures de croissance

(b)  $T_C = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c)  $T_C = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (d)  $T_C = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (e)  $T_C = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

**Fig. A.2:** Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la température. ( $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $\tau_d = 15$  min.) (a) Pour les quatre températures de dépôt, (b)  $T_C = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T_C = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (d)  $T_C = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (e)  $T_C = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



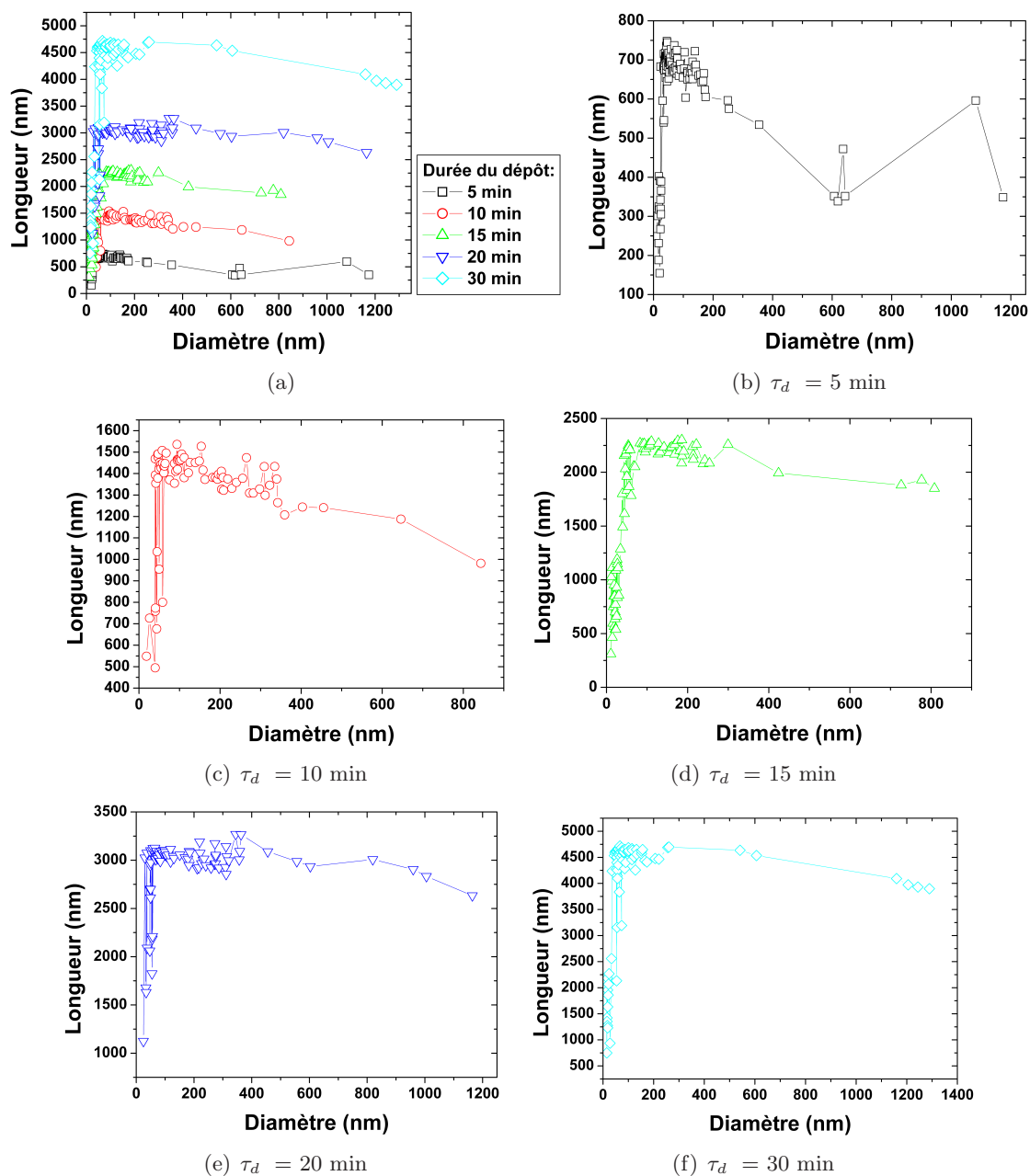
(a) Quatre températures de croissance

(b)  $T_C = 500^\circ\text{C}$ (c)  $T_C = 550^\circ\text{C}$ (d)  $T_C = 600^\circ\text{C}$ (e)  $T_C = 650^\circ\text{C}$ 

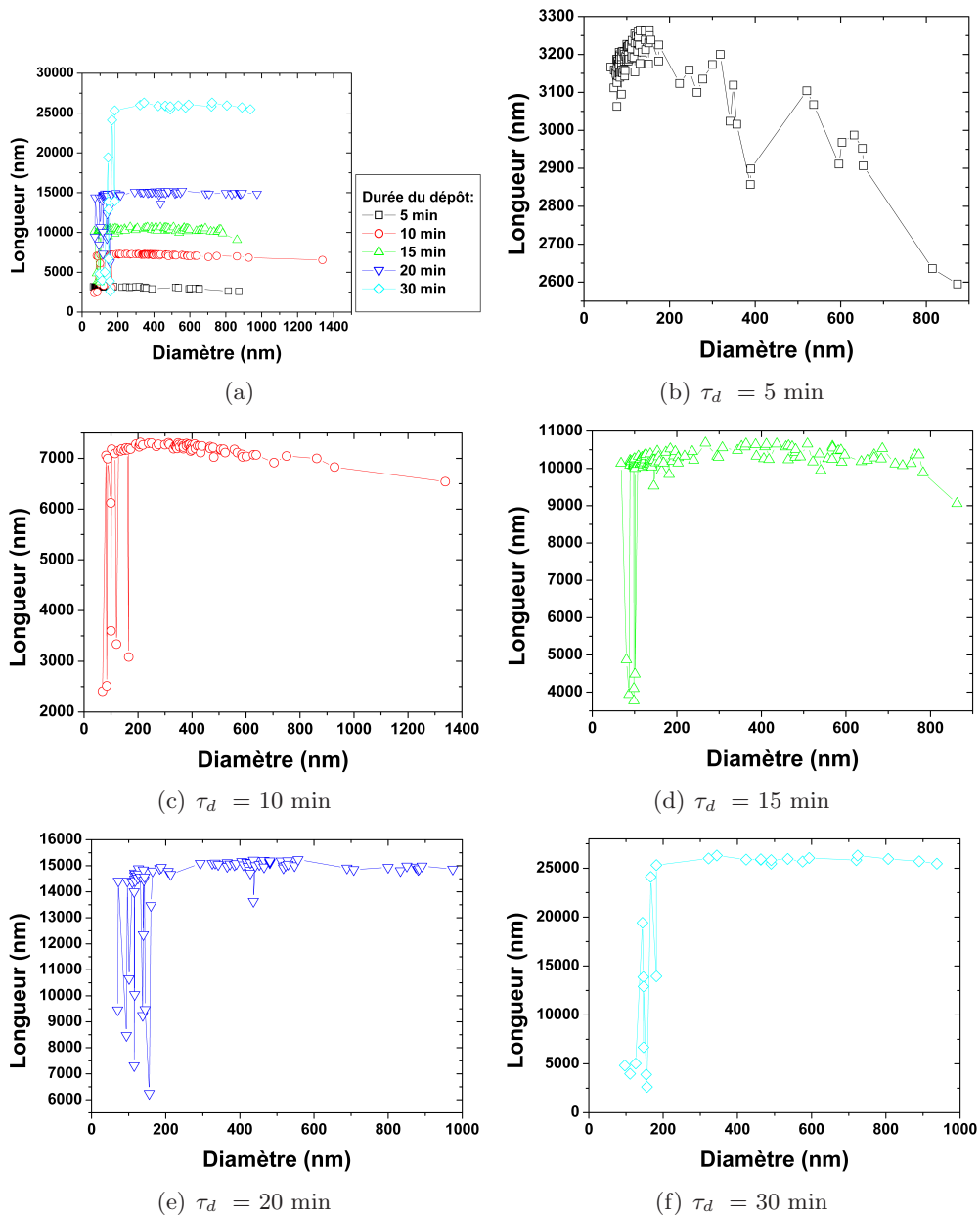
**Fig. A.3:** Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la température. ( $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $\tau_d = 15$  min.) Pour (a) les quatre températures de dépôt, (b)  $T_C = 500^\circ\text{C}$ , (c)  $T_C = 550^\circ\text{C}$ , (d)  $T_C = 600^\circ\text{C}$ , (e)  $T_C = 650^\circ\text{C}$ .

## **A.2 En fonction de la durée du dépôt**

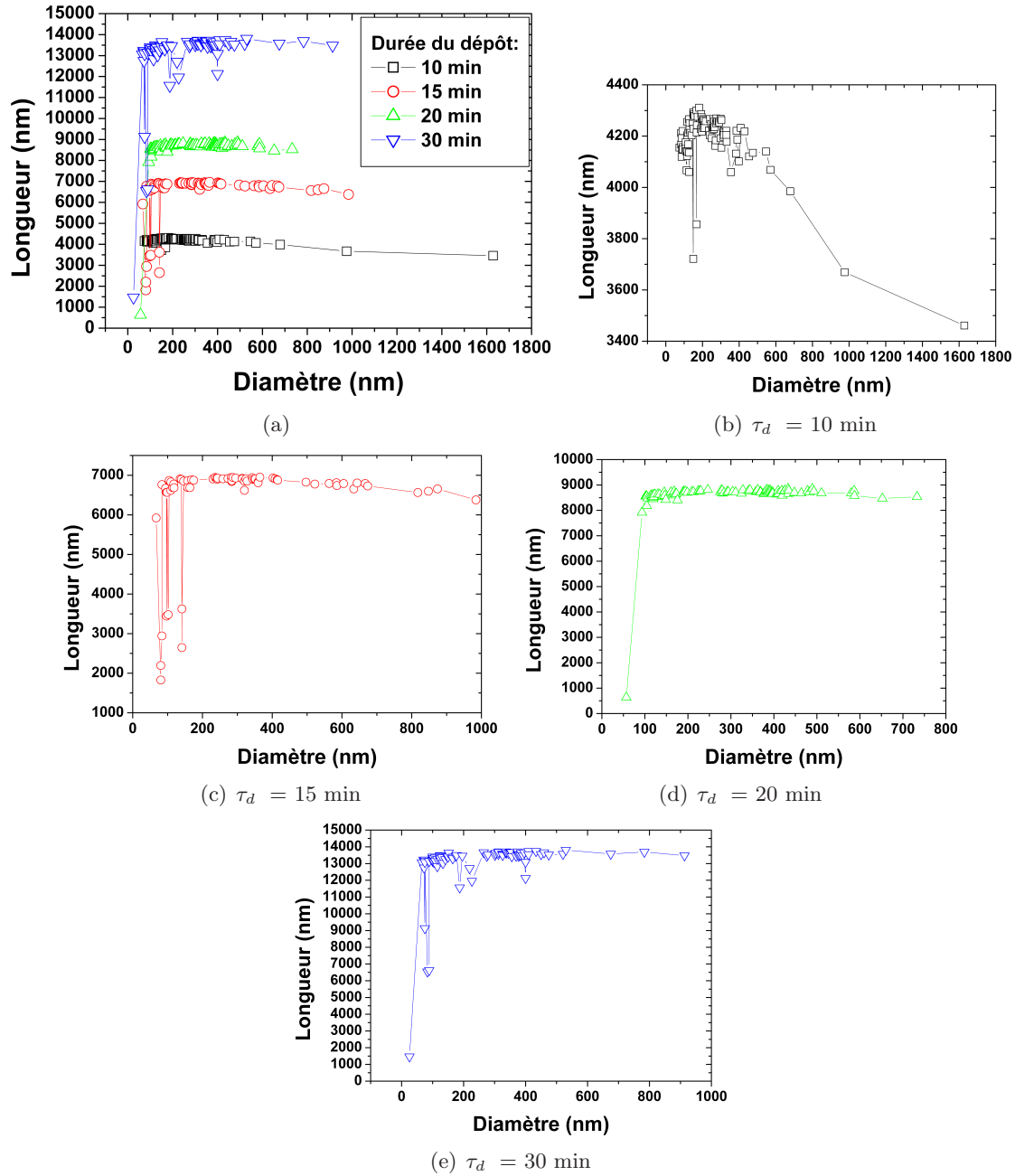




**Fig. A.4:** Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la durée du dépôt. ( $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $T_C = 500$  °C.) Avec : (a) 5 durées de dépôts (b)  $\tau_d = 5$  min, (c)  $\tau_d = 10$  min, (d)  $\tau_d = 15$  min, (e)  $\tau_d = 20$  min, (f)  $\tau_d = 30$  min.



**Fig. A.5:** Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la durée du dépôt. Avec : (a) 5 durées de dépôts (b)  $\tau_d = 5$  min, (c)  $\tau_d = 10$  min, (d)  $\tau_d = 15$  min, (e)  $\tau_d = 20$  min, (f)  $\tau_d = 30$  min.  $P_{SiH_4} = 0.13$  mbar,  $T_C = 650$  °C.



**Fig. A.6:** Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la durée du dépôt. Avec : (a) quatre durées de dépôts (b)  $\tau_d = 10$  min, (c)  $\tau_d = 15$  min, (d)  $\tau_d = 20$  min, (e)  $\tau_d = 30$  min.  $P_{SiH_4} = 0.08$  mbar,  $T_C = 650$  °C.

## Annexe B

# Variation de la concentration dans une goutte

Considérons une goutte d'Au/Si hémisphérique reposant sur son substrat Si, sous-saturée en Si. Deux flux de matière apportent du silicium à la goutte : l'un par la base ( $\phi_b$ ) l'autre par la surface latérale de la demie-sphère ( $\phi_l$ ).

La quantité,  $N$ , de silicium entrant dans la goutte pendant  $\delta t$  vaut donc :

$$\delta n_{Si} = (2\phi_l + \phi_b)\pi r^2 \delta t \quad (\text{B.1})$$

La concentration de silicium,  $c_{Si}$ , dans la goutte est donnée par :

$$c_{Si} = \frac{n_{Si}}{V} \quad (\text{B.2})$$

En supposant que l'apport de Si dans la goutte n'en modifie pas le volume,  $V$ , la variation de concentration en Si,  $\delta c_{Si}$  :

$$\begin{aligned} \delta c_{Si} &= \frac{\delta n_{Si}}{V} \\ &= \frac{3}{2} \times (2\phi_l + \phi_b) \times \frac{1}{r} \times \delta t \\ &\propto \frac{\delta t}{r} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

En conclusion, la variation de concentration est d'autant plus petite que  $r$  est grand. Autrement dit, si on a deux gouttes liquides Au/Si de même concentration mais de deux tailles différentes, alors la plus grosse des deux mettra plus de temps à atteindre sa concentration limite.

---



## Annexe C

# Dépendance de la vitesse de croissance avec le diamètre

### Approche de Schmidt et al. (Réf. [147].)

Selon Schmidt et al. [147], la question de savoir quelle est l'étape limitante ne rend pas compte de toute la complexité du problème de la cinétique de croissance, et de la question du rôle du diamètre dans cette cinétique. Comme le soulignent les auteurs, la question de l'étape limitante est généralement posée indépendamment de l'influence des paramètres de croissance (pression partielle des précurseurs, température). Or, on ne peut pas a priori exclure que sur l'intervalle d'un des paramètres, une des étapes soit limitante, alors que pour un autre intervalle l'autre le soit. De plus, les étapes sont implicitement considérées comme des processus indépendants - hypothèse qui est probablement injustifiée, puisque, dans la modélisation de Schmidt et al., les taux d'incorporation et de cristallisation dépendent probablement du potentiel chimique du silicium dans la gouttelette. C'est l'hypothèse fondamentale de l'approche de Schmidt et al., qui pré-suppose un contrôle thermodynamique des cinétiques. Dans le cas où les taux d'incorporation et de cristallisation dépendent du potentiel chimique du silicium dans la gouttelette, les deux processus sont couplés l'un à l'autre par ce potentiel chimique. Dans le régime stationnaire, où la quantité de matière entrante est égale à celle sortante, le potentiel chimique du silicium de la goutte a besoin de s'ajuster de sorte que les taux d'incorporation de silicium et de cristallisation du silicium s'égalisent. Par conséquent, on est souvent face à une situation où c'est le couplage de l'incorporation et de la cristallisation qui détermine la vitesse de croissance plutôt qu'une étape limitante.

Ainsi, en considérant l'incorporation de silicium à la surface de la gouttelette, la cristallisation à l'interface liquide-solide, et l'effet Gibbs-Thomson, Schmidt et al. établissent des expressions montrant la dépendance avec le rayon de la vitesse de croissance des fils à l'état stationnaire. Ce modèle montre que la dépendance de la vitesse avec le diamètre n'est pas déterminée uniquement par les constantes du matériau, comme attendu à partir de l'effet Gibbs-Thomson, mais qu'elle est également déterminée par les dérivées des vitesses d'incorporation et de cristallisation par rapport à la sursaturation du silicium de la goutte par rapport au fil.

À l'origine, ce modèle est établi par Schmidt [181] pour expliquer des comportements contradictoires de la littérature, avec d'une part les travaux de Givargizov, et d'autre part, les travaux de Nebol'sin et Weyher. Dans le premier cas, la vitesse croît avec le diamètre, alors que dans le second cas, elle décroît avec le diamètre au-delà d'un certain diamètre, et il y a simultanément une diminution globale de la vitesse lorsque la pression (ou la température) augmente

---



(« comportement anomal »).

Ici, nous reprenons la démonstration exposée par Schmidt et al. [147], avec les notations qui nous sont propres et utilisées dans le reste du manuscrit.

Dans ce qui suit,

- l'index  $\langle i \rangle$  se référera à un constituant  $i$  pur, solide et cristallin ;
- l'index  $(i)$  se référera à un constituant  $i$  liquide et pur ;
- l'index  $((i))$  se référera à un constituant  $i$  liquide dans un mélange.

La figure C.1 représente de manière schématique un nanofil en croissance, avec les différents potentiels chimiques pris en compte dans la démonstration suivante. Le potentiel chimique du Si dans le substrat,  $\mu_{\langle Si \rangle}^s$ , est pris comme référence. On désigne par  $\rho_{in}$  le taux d'incorporation de silicium dans la goutte. C'est le nombre d'atomes de Si qui entrent dans la goutte par unité de temps.  $\rho_{in}$  est supposé dépendre de la pression,  $P_{SiH_4}$ , et de  $\mu_{vl}$ , la différence de potentiel chimique entre le silane (la phase gazeuse),  $\mu_{SiH_4}$ , et le silicium dans la goutte (la phase liquide),  $\mu_{((Si))}$ . Soit :  $\mu^{vl} = \mu_{SiH_4} - \mu_{((Si))}$ . La dépendance vis-à-vis de la pression est corrélée au fait que statistiquement, plus la pression en silane est élevée, plus nombreuses seront les molécules de précurseurs à percuter la gouttelette. La dépendance vis-à-vis de  $\mu^{vl}$  est liée à la probabilité que les molécules de précurseurs restent adsorbées à la surface et soient décomposés en leurs constituants. Comme montré sur la figure C.1,  $\xi$ , la différence entre les potentiels chimiques du gaz,  $\mu_{SiH_4}$  et du silicium dans le fil,  $\mu_{\langle Si \rangle}^f$ , peut être exprimée comme suit :

$$\xi = \mu_{SiH_4} - \mu_{\langle Si \rangle}^f = \mu^{vl} + \mu^{ls} \quad (C.1)$$

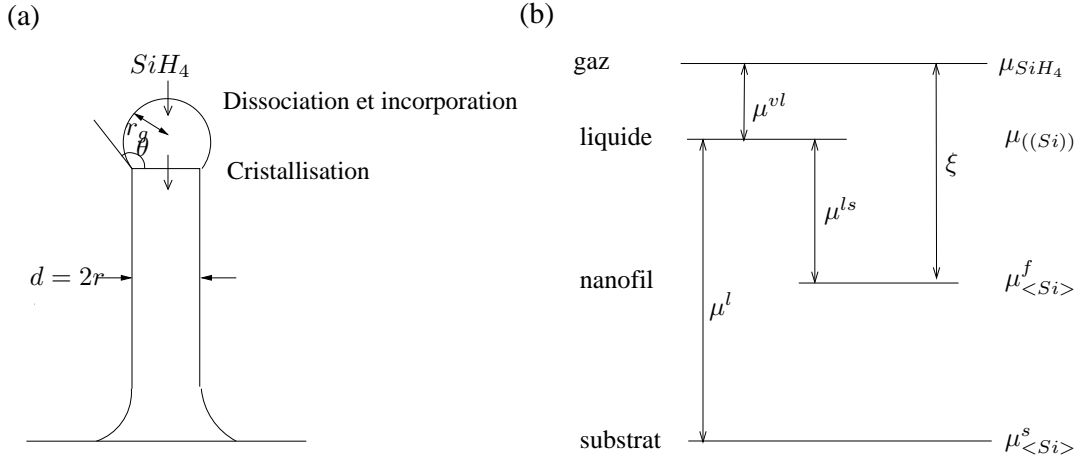
où  $\mu^{ls} = \mu_{((Si))} - \mu_{\langle Si \rangle}^f$  est la différence de potentiel chimique du silicium dans la goutte,  $\mu_{((Si))}$ , et dans le fil,  $\mu_{\langle Si \rangle}^f$ . C'est la force motrice de la croissance du fil.

De même, on désigne par  $\rho_{cr}$  le taux de cristallisation du silicium, à l'interface liquide-solide.  $\rho_{cr}$  désigne le nombre d'atomes qui passent de la solution à la phase cristalline par unité de temps.  $\rho_{cr}$  est supposé dépendre de la sursaturation de la gouttelette en silicium,  $\mu^{ls}$ . Selon l'effet Gibbs-Thomson, à cause de la contribution des surfaces à l'énergie libre de Gibbs, le potentiel chimique du silicium dans le fil devient plus grand que celui du Si du substrat, tout comme celui de la goutte est augmentée vis à vis de celui d'une phase liquide macroscopique. Les potentiels chimiques du silicium dans un fil de rayon  $r$  et dans une gouttelette de rayon  $r_g = r/\sin(\theta)$ ,  $\theta$  étant l'angle de raccordement entre la goutte et le fil, s'écrivent respectivement :

$$\mu_{\langle Si \rangle}^f(T, r_f) = \mu_{\langle Si \rangle}(T, r_f = \infty) + \frac{V_{m, \langle Si \rangle} \times \sigma_{\langle Si \rangle}}{r_f} \quad (C.2)$$

$$\mu_{((Si))}(P, T, x, r_g) = \mu_{((Si))}(P_0, T, x, r_g = \infty) + \frac{2 \times \bar{V}_{m, ((Si))} \times \sigma_{(Au, Si)} \times \sin(\theta)}{r} \quad (C.3)$$

où  $V_{m, \langle Si \rangle}$ ,  $\sigma_{\langle Si \rangle}$ ,  $\bar{V}_{m, ((Si))}$  et  $\sigma_{(Au, Si)}$  sont respectivement le volume molaire du silicium cristallin, la tension de surface du Si cristallin, le volume partiel molaire du silicium dans la goutte (Au,Si) de fraction molaire en Si,  $x$ , et la tension de surface de l'alliage liquide (Au,Si) de composition  $x$ .  $P$  désigne la pression dans la goutte.  $P_0$  est la pression standard de référence (1 bar). C'est grâce à l'effet Gibbs-Thomson que la vitesse de croissance s'avère dépendante du diamètre, comme nous le verrons dans la suite. Notons que le facteur qui apparaît dans le second terme des relations de Gibbs-Thomson est 1 dans l'équation C.2 et 2 dans l'équation C.3 ; ceci est dû au fait que dans le cas d'une forme cylindrique (le fil), l'un des rayons de courbure de la surface est infini.



**Fig. C.1:** Schéma de la croissance d'un fil par VLS et définitions des différents potentiels chimiques considérés.

La première hypothèse de ce modèle considère que la croissance procède par le mécanisme VLS et que le silicium est directement fourni de la phase gazeuse à la goutte. Autrement dit, la diffusion surfacique de silicium est négligée. En outre, comme vu précédemment (§ 2.4.2.1, la diffusion du silicium dans la goutte est suffisamment rapide pour être négligée. On peut donc se concentrer sur l'interaction entre l'incorporation et la cristallisation.

D'abord, le taux d'incorporation d'atomes de Si,  $\rho_{in}(P_{SiH_4}, \mu^{vl})$ , est clairement proportionnel à la surface de la gouttelette, laquelle est proportionnelle à la section  $\pi r^2$  du nanofil. Ainsi en divisant  $\rho_{in}(P_{SiH_4}, \mu^{vl})$  par  $\pi r^2$  et en multipliant par  $V_{m,Si}$ , on peut définir la vitesse d'incorporation :

$$\alpha(P_{SiH_4}, \mu^{vl}) = \rho_{in}(P_{SiH_4}, \mu^{vl}) \times \frac{V_{m,Si}}{\pi r^2} \quad (C.4)$$

$\alpha$  est supposée indépendante du rayon pour  $\mu^{vl}$  constant. De la même manière, on définit la vitesse de cristallisation :

$$\omega(\mu^{ls}) = \rho_{cr}(\mu^{ls}) \times \frac{V_{m,Si}}{\pi r^2} \quad (C.5)$$

En régime stationnaire, il est clair que  $\rho_{in}$  et  $\rho_{cr}$  s'égalisent, et on suppose que la sursaturation  $\mu^{ls}$  s'ajuste de sorte à ce que les deux taux se mettent au même niveau. Cette valeur de sursaturation pour laquelle les deux taux s'égalisent définit la sursaturation à l'état stationnaire  $\Delta\mu$ , telle que :

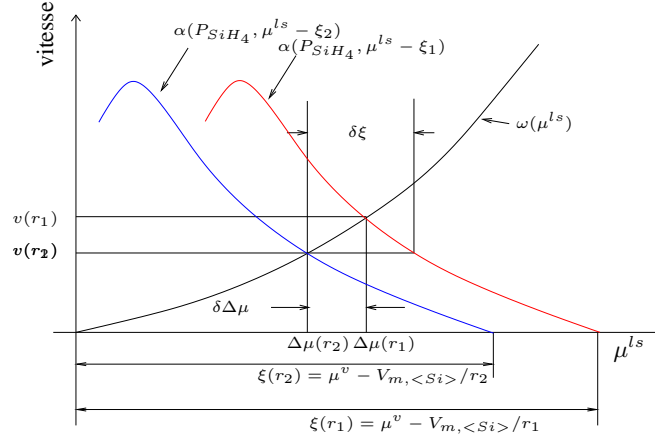
$$\rho_{in}(P_{SiH_4}, \xi - \mu^{ls}) = \rho_{cr}(\mu^{ls})|_{\mu_{ls}=\Delta\mu} \quad (C.6)$$

En outre, du fait des relations C.4 et C.5, on a également une égalité entre les vitesses de cristallisation et d'incorporation ; ce qui définit la vitesse de croissance à l'état stationnaire :

$$v = \omega(\Delta\mu) = \alpha(P_{SiH_4}, \xi - \Delta\mu) \quad (C.7)$$

On suppose que le taux d'incorporation augmente avec  $\mu^{vl}$ .

Supposons que le taux de cristallisation croît avec  $\mu^{ls}$  (ceci revient à supposer que plus la goutte est saturée plus la cristallisation est rapide). En raison de la relation C.1, le taux



**Fig. C.2:** Représentation schématique des courbes des vitesses d'incorporation et de cristallisation du Si en fonction de la sursaturation  $\mu^{ls}$ .

d'incorporation est donc aussi une fonction croissante puis décroissante de  $\mu^{ls}$ . Pour fixer les idées, les vitesses de cristallisation et d'incorporation,  $\alpha(P_{SiH_4}, \mu^{ls} - \xi)$  et  $\omega(\mu^{ls})$ , en fonction de la sursaturation  $\mu^{ls}$ , sont représentées sur la figure C.2.

Si on suppose également que le taux d'incorporation s'annule lorsque les potentiels chimiques du gaz et du liquide s'égalisent, on définit alors l'intersection de l'abscisse et de la courbe  $\alpha(P_{SiH_4}, \mu^{ls} - \xi)$  au point  $\mu^{ls} = \xi$ . Ceci sous-entend que  $\alpha(\mu^{ls} = \xi) = 0$  est équivalent à négliger la différence de potentiel chimique due à la dissociation de la molécule de précurseur gazeux. Si toutefois, on incluait les énergies de réactions chimiques, on décalerait seulement l'intersection avec l'abscisse d'une constante additionnelle, ce qui n'affecte en rien le reste de l'analyse.

La condition de stationnarité impose que  $\rho_{in}(P_{SiH_4}, \mu^{ls} - \xi)$  doive égaliser  $\rho_{cr}(\mu^{ls})$ . L'intersection de la courbe  $\alpha$ , en rouge sur la figure C.2, avec la courbe  $\omega$  définit ainsi les valeurs de la sursaturation à l'état stationnaire  $\Delta\mu_1$  et de vitesse de croissance stationnaire  $v_1$ , pour un rayon spécifique  $r_1$ .

Considérons maintenant que le rayon  $r_1$  diminue infinitésimalement jusqu'à une valeur  $r_2 = r_1 - dr$ . Cela provoque une translation de la courbe vers de plus petites valeurs de  $\mu^{ls}$  d'un montant  $\delta\xi = V_{m,<Si>\sigma_{<Si>}/r_1 - V_{m,<Si>\sigma_{<Si>}/r_2 \approx -V_{m,<Si>\sigma_{<Si>} \times dr/r_1^2$ . La position du point d'intersection change. La vitesse de croissance à l'état stationnaire et la sursaturation à l'état stationnaire varient de  $\delta v$  et de  $\delta\Delta\mu$ . Dans la suite,  $r_2$  étant un rayon quelconque, il sera simplement noté  $r$ . Si  $\delta\xi$  est suffisamment petit, on peut développer localement  $\alpha(P_{SiH_4}, \mu^{ls} - \xi)$  et  $\omega(\mu^{ls})$  en série de Taylor au premier ordre autour de l'intersection à  $\mu^{ls} = \Delta\mu_1$  :

$$\omega(\mu^{ls}) = \omega(\Delta\mu_1) + \omega' \times (\mu^{ls} - \Delta\mu_1) \quad (C.8)$$

$$\alpha(P_{SiH_4}, \mu^{ls} - \xi) = \alpha(P_{SiH_4}, \Delta\mu_1 - \xi_1) + \alpha' \times [(\mu^{ls} - \Delta\mu_1) - (\xi - \xi_1)] \quad (C.9)$$

avec  $\xi - \xi_1 = V_{Si}\sigma_{Si} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right)$ .  $\omega' = \frac{d\omega}{d\mu^{ls}}|_{\mu^{ls}=\Delta\mu_1}$  et  $\alpha' = \frac{\partial\alpha}{\partial\mu^{ls}}|_{\mu^{ls}=\Delta\mu_1}$  sont les pentes d' $\alpha$  et d' $\omega$  au point  $\mu^{ls} = \Delta\mu_1$ . En régime stationnaire, le système d'équation C.9 est soluble pour la variable  $\Delta\mu_1$ . Si en plus,  $r_1 = \infty$  est pris comme point de départ du développement, on a  $\xi - \xi_1 = -V_{m,<Si>\sigma_{<Si>}/r$  et  $\Delta\mu_1 = \mu_0^l$ , potentiel chimique du silicium dans une solution macroscopique. Ce qui amène, respectivement à l'expression de la sursaturation en régime stationnaire et à la vitesse de croissance en régime stationnaire :

$$\Delta\mu = \mu_0^l + \frac{\alpha'}{\omega' - \alpha'} \frac{V_{m, <Si>\sigma <Si>}}{r}, \quad (\text{C.10})$$

$$v = v_0 + \frac{\omega' \times \alpha'}{\omega' - \alpha'} \times \frac{V_{m, <Si>\sigma <Si>}}{r} \quad (\text{C.11})$$

On peut voir qu'en conséquence de l'effet Gibbs-Thomson, la sursaturation et la vitesse de croissance, à l'état stationnaire, sont dépendantes de  $r$ . Mais surtout le signe et l'amplitude de cette dépendance sont conditionnées par un préfacteur dont le signe et la valeur sont déterminées par  $\alpha'$  et  $\omega'$ , pentes des courbes  $\alpha$  et  $\omega$ .

En posant,

$$\Gamma \equiv \frac{\omega' \alpha'}{\omega' - \alpha'} \quad (\text{C.12})$$

la relation C.11 devient alors :

$$v = v_0 + \Gamma \times \frac{2\Omega^s \sigma^s}{r} \quad (\text{C.13})$$

Si on suppose que la vitesse de cristallisation  $\omega$  est une fonction monotone croissante avec  $\mu^{ls}$  ( $\omega' > 0$ ), deux cas sont alors à distinguer :

1.  $\alpha' < 0$ ,  $\Gamma$  est négatif : la vitesse de croissance stationnaire croît alors quand  $d$  croît ;
2.  $0 < \alpha' < \omega'$ ,  $\Gamma$  est positif : la vitesse de croissance stationnaire décroît alors quand  $d$  croît.

Ainsi, pour qu'il y ait un changement de la dépendance vis-à-vis du diamètre, il faudrait que la vitesse d'incorporation change son signe. Un tel changement de signe est possible si la vitesse d'incorporation  $\alpha$  présente un maximum en fonction de  $\mu^{vl}$ . Comme dit précédemment,  $\alpha$  dépend de la pression et de la différence de potentiels chimiques du Si entre le gaz et la goutte. Pour autant, les raisons physiques expliquant l'existence d'un maximum de la vitesse d'incorporation ne sont pas discutées dans l'article de Schmidt [147] et celles données dans sa thèse (référence [181]) ne paraissent pas, à notre sens, très claires.



## Annexe D

# Effet Gibbs-Thomson et rayon critique

On montre ici que l'approche thermodynamique utilisée au §. 3.1 est cohérent avec l'effet Gibbs-Thomson.

Soit une goutte sphérique de rayon  $r$  composé d'un alliage liquide de constituants A et B. Le potentiel chimique de l'un des constituants (A en l'occurrence) s'écrit, d'après H. Reiss [182] :

$$\mu_A(T, P, x, r) = \mu_A(T, P_0, x_A, r = \infty) + \frac{2\sigma_{(A,B)}(T, x_A)\bar{v}_A}{r} + 4\pi r^2 \frac{\partial \sigma_{(A,B)}(T, x_A)}{\partial n} \quad (\text{D.1})$$

où  $\mu_A(T, P_0, x_A, r = \infty)$  serait le potentiel chimique ressenti par une molécule de A si cette dernière se trouvait dans un liquide macroscopique de même composition que la gouttelette mais à pression  $P_0$  plutôt que  $P$ .  $\bar{v}_A$  est le volume molaire partiel de A dans l'alliage,  $\sigma_{(A,B)}$  l'énergie de surface de l'alliage.

Dans notre cas,  $A = Si$  et  $B = Au$ . On note  $x$  la fraction molaire de la gouttelette en Si. La goutte étant considérée de composition constante (le gaz fournit à la goutte, ce que la cristallisation lui retire), l'expression précédente peut se récrire :

$$\mu_{((Si))}(T, P, x) = \mu_{((Si))}(T, P_0, x) + \frac{2\sigma_{(Au,Si)}(T, x)\bar{V}_{m,((Si))}}{r} \quad (\text{D.2})$$

Nous allons voir si, partant de l'expression de l'enthalpie libre molaire de cristallisation établie au §.3.1, il est possible de retrouver l'équation de Gibbs-Thomson. Or, par définition, cette enthalpie molaire s'exprime comme suit : (3.1) :

$$\begin{aligned} \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) &= \mu_{<Si>}(T, P) - \mu_{((Si))}(T, P, x) \\ \iff \mu_{((Si))}(T, P, x) &= \mu_{<Si>}(T, P) - \Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

En injectant dans la relation précédente l'expression de l'enthalpie libre molaire de cristallisation établie au §.3.1 (relation 3.18), i.e. :

$$\Delta G_{m,Si}^{crist}(T, P, x) = -RT \ln(\mathcal{Q}) - \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au,Si}(T, x)}{r} \right] \quad (\text{D.4})$$

où  $\mathcal{Q} = \frac{a_{((Si))}(T, P_0, x)}{a_{((Si))}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0))}$  et  $\Delta \mathcal{V} = \Delta V_{m,Si}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m,Si}(T, x)$ .



il vient :

$$\begin{aligned}\mu_{((Si))}(T, P, x) &= \mu_{<Si>}(T, P) - \Delta G_{m, Si}^{crisl}(T, P, x) \\ &= \mu_{<Si>}(T, P) + RT \ln(\mathcal{Q}) + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right]\end{aligned}\quad (D.5)$$

$$(D.6)$$

Dans la relation précédente, on exprime le potentiel chimique du silicium cristallin pris à  $T$  et  $P$ ,  $\mu_{<Si>}(T, P)$ , en fonction du potentiel chimique du silicium cristallin standard à la température  $T$ ,  $\mu_{<Si>}^0(T)$  :

$$\begin{aligned}\mu_{((Si))}(T, P, x) &= \mu_{<Si>}^0(T) + RT \ln[a_{<Si>}(T, P)] + RT \ln(\mathcal{Q}) + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right] \\ &= \mu_{<Si>}^0(T) + RT \ln[a_{<Si>}(T, P) \mathcal{Q}] + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right]\end{aligned}\quad (D.7)$$

On somme et on soustrait le potentiel chimique du silicium liquide pur standard,  $\mu_{(Si)}^0(T)$ , au membre de droite. Il vient :

$$\begin{aligned}\mu_{((Si))}(T, P, x) &= \mu_{<Si>}^0(T) - \mu_{(Si)}^0(T) + \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{<Si>}(T, P) \times \mathcal{Q}] + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right] \\ &= -\Delta G_{m, Si}^{fus}(T, P_0) + \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{<Si>}(T, P) \times \mathcal{Q}] + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right]\end{aligned}\quad (D.8)$$

Comme vu au §.3.1, et d'après la relation 3.14, on a :

$$\Delta G_{m, Si}^{fus}(T, P_0) = -RT \ln[a_{eq}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0))]$$

Donc :

$$\mu_{((Si))}(T, P, x) = \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{eq}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0)) \times a_{<Si>}(T, P) \times \mathcal{Q}] + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right] \quad (D.9)$$

Occupons-nous du terme  $\mathcal{K} = a_{eq}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0)) \times a_{<Si>}(T, P) \times \mathcal{Q}$  :

$$\begin{aligned}\mathcal{K} &= a_{eq}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0)) \times a_{<Si>}(T, P) \times \frac{a_{((Si))}(T, P_0, x)}{a_{((Si))}(T, P_0, x_{eq}(T, P_0))} \\ &= a_{<Si>}(T, P) \times a_{((Si))}(T, P_0, x)\end{aligned}$$

En outre, pour des phases pures incompressibles, on a :

$$V_{m, (Si)}(T, P) \approx V_{m, (Si)}^0(T) = V_{m, (Si)}(T) \quad (D.10)$$

$$V_{m, <Si>}(T, P) \approx V_{m, <Si>}^0(T) = V_{m, <Si>}(T) \quad (D.11)$$

$$a_{<Si>}(T, P) = \exp\left(\frac{V_{m, <Si>}(T, P) - V_{m, <Si>}^0(T)}{RT}\right) \quad (D.12)$$

On peut donc écrire, en tenant compte de la relation de Laplace  $P - P_0 = 2\sigma/r$  :

$$\begin{aligned}\mu_{((Si))}(T, P, x) &= \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{((Si))}(T, P_0, x)] + RT \ln[a_{<Si>}(T, P)] + \Delta \mathcal{V} \times \left[ \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \right] \\ &= \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{((Si))}(T, P_0, x)] + \frac{2 \times \sigma_{Au, Si}(T, x)}{r} \times [V_{m, <Si>}(T) + \Delta \mathcal{V}]\end{aligned}$$

Or :

$$\begin{aligned}
 V_{m,<Si>}(T) + \Delta\mathcal{V} &= V_{m,<Si>}(T) + \Delta V_{m,Si}^{fus}(T) + \Delta \bar{V}_{m,Si}(T, x) \\
 &= V_{m,<Si>}(T) + V_{m,(Si)}(T) - V_{m,<Si>}(T) + \bar{V}_{m,((Si))}(T) - V_{m,(Si)}(T) \\
 &= \bar{V}_{m,((Si))}(T)
 \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned}
 \mu_{((Si))}(T, P, x) &= \mu_{(Si)}^0(T) + RT \ln[a_{((Si))}(T, P_0, x)] + \\
 &\quad \bar{V}_{m,((Si))}(T) \times \frac{2\sigma_{(Au, Si)}(T, x)}{r}
 \end{aligned} \tag{D.13}$$

qui peut encore s'écrire :

$$\mu_{((Si))}(T, P, x) = \mu_{((Si))}(T, P_0, x) + \bar{V}_{m,((Si))}(T) \times \frac{2\sigma_{(Au, Si)}(T, x)}{r} \tag{D.14}$$

C'est exactement la relation de Gibbs-Thomson. CQFD.



## Annexe E

# Diagramme des phases des siliciures de métaux prospectés

### E.1 Les siliciures de platine : $\text{Pt}_x\text{Si}_y$

La figure E.1 représente le diagramme des phases binaire du système Platine/Silicium [119]. Il existe plusieurs composés définis :

- $\alpha\text{Pt}_3\text{Si}$ ,  $\beta\text{Pt}_3\text{Si}$ ,  $\gamma\text{Pt}_3\text{Si}$  ;
- $\text{Pt}_7\text{Si}_3$  ;
- $\alpha\text{Pt}_2\text{Si}$ ,  $\beta\text{Pt}_2\text{Si}$  ;
- $\text{Pt}_6\text{Si}_5$  ;
- $\text{PtSi}$ .

### E.2 Les siliciures de nickel : $\text{Ni}_x\text{Si}_y$

La figure E.2 représente le diagramme des phases binaires du système Nickel/Silicium [119]. Il existe plusieurs composés définis :

- $\beta_1\text{-Ni}_3\text{Si}$  ;
- $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$  ;
- $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ,  $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$  ;
- $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  ;
- $\eta\text{-NiSi}$ ,  $\text{NiSi}$  ;
- $\zeta\text{-NiSi}_2$

### E.3 Les siliciures de palladium : $\text{Pd}_x\text{Si}_y$

La figure E.3 représente le diagramme des phases binaire du système Palladium/Silicium [183]. Il existe plusieurs composés définis :

- $\text{Pd}_5\text{Si}$  ;
  - $\text{Pd}_9\text{Si}_2$  ;
  - $\text{Pd}_3\text{Si}$  ;
  - $\text{Pd}_2\text{Si}$  ;
  - $\text{PdSi}$ .
-

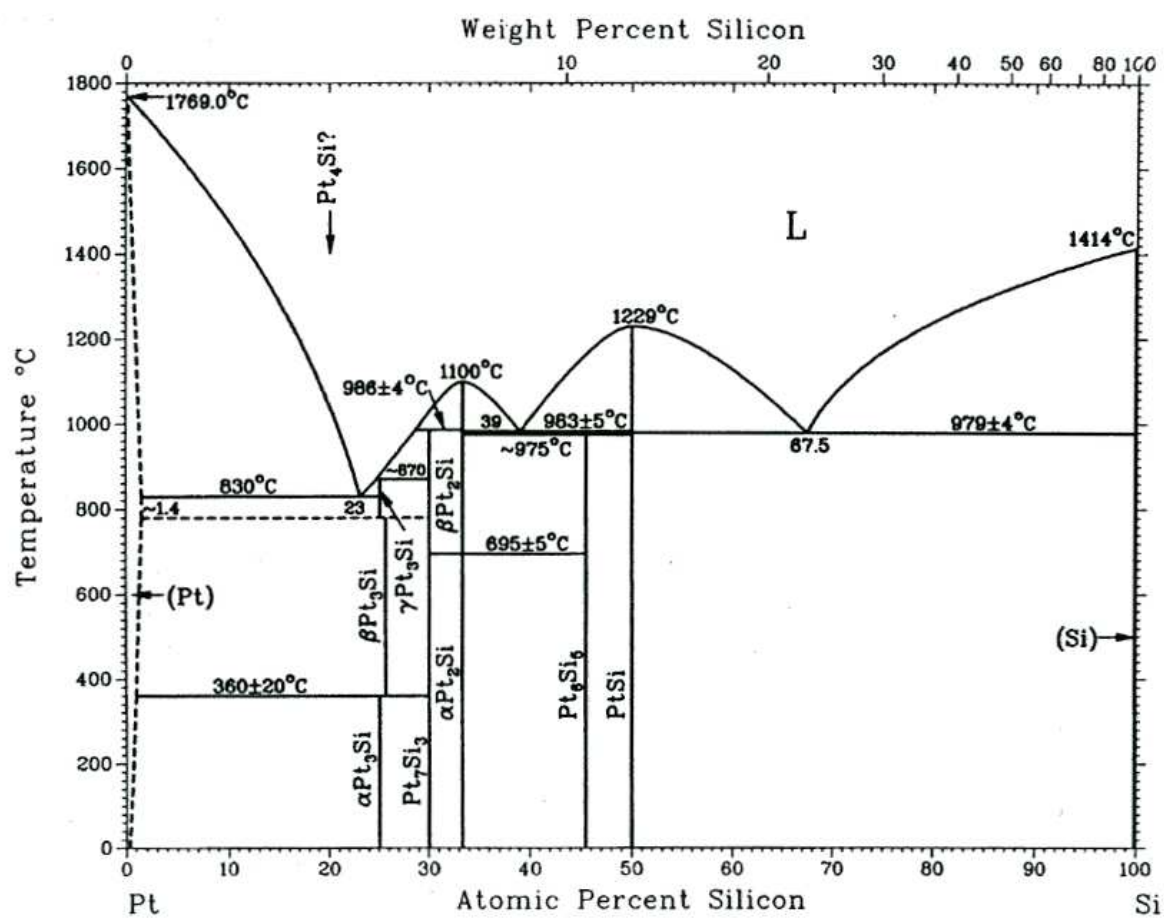


Fig. E.1: Diagramme des phases binaire de Pt/Si. D'après [119].

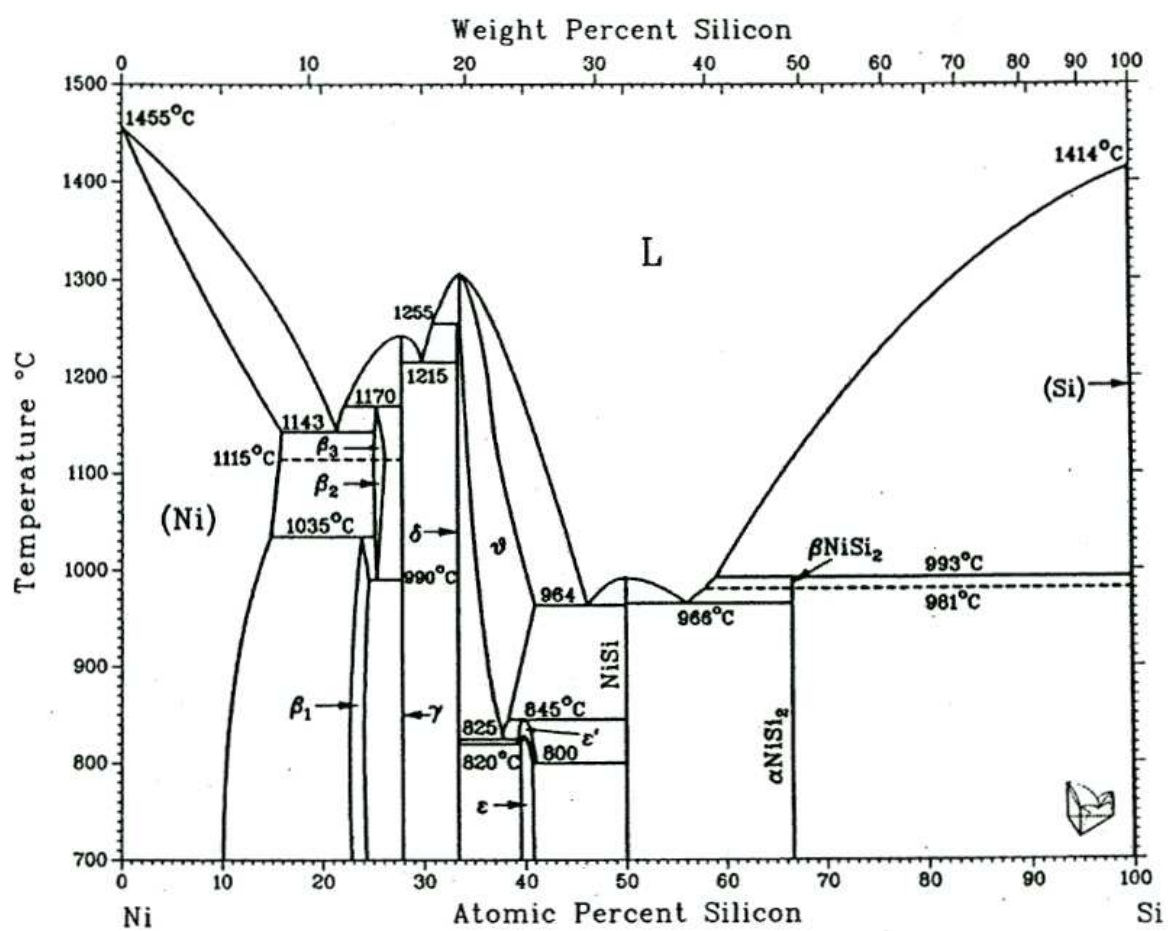


Fig. E.2: Diagramme des phases binaire de Ni/Si. D'après [119].



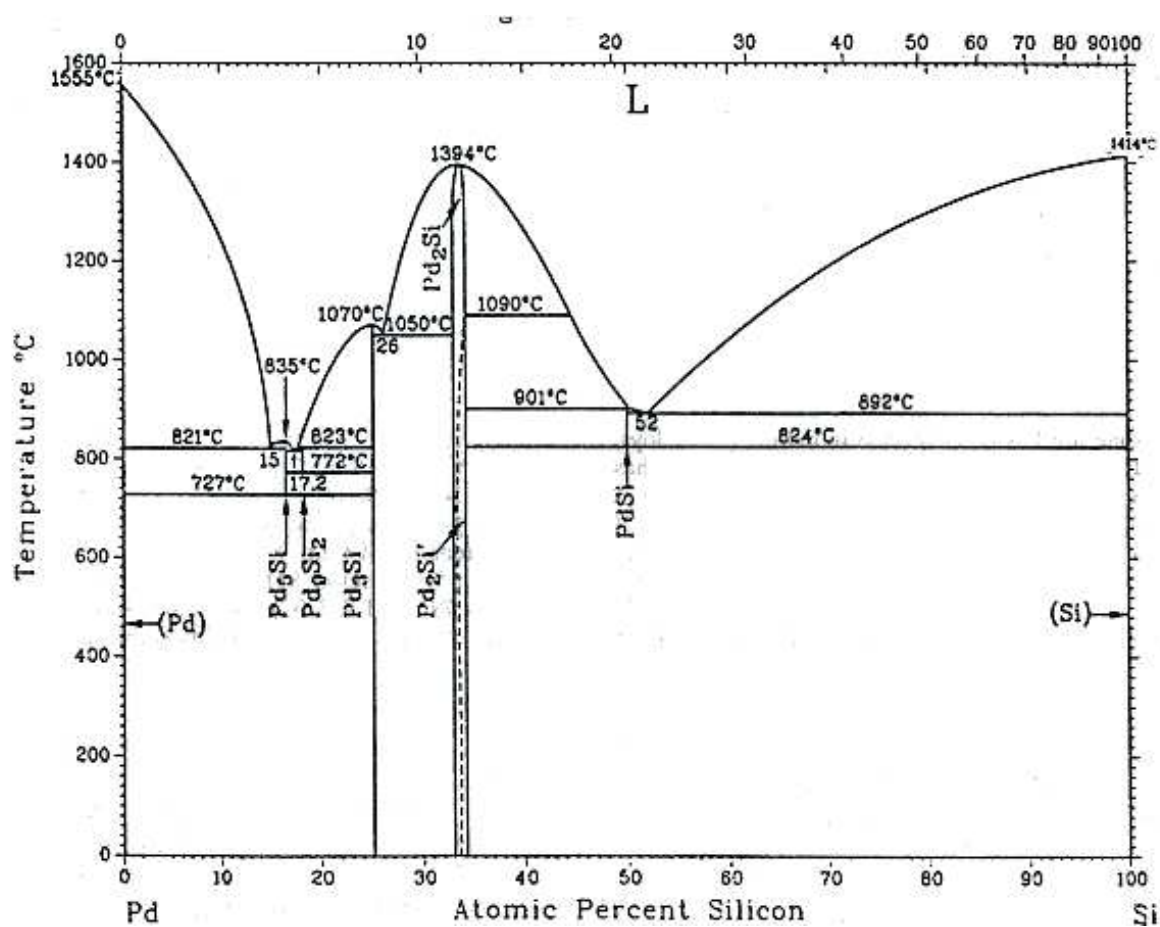


Fig. E.3: Diagramme des phases binaire de Pd/Si. D'après [183].

## Annexe F

# Résumé des conditions opératoires dans la littérature et dans le présent travail

**Tab. F.1:** Résumé des conditions et des conclusions des différents groupes ayant travaillé sur la cinétique de croissance des NFs de Si, en CVD-VLS.

Auteurs	Conditions	Dépendance vs. $d$	Étape Limitante	$E_C$ (kJ/mol)
Bootsma et Gassen [145]	Système fermé $T \in [550 - 900 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $H_2 + SiH_4$ $P_{SiH_4,0} \in [27 - 80\text{mbar}]$ $d = 10 - 100 \text{ }\mu\text{m}$ Catalyseurs : Or (Cu, Ni, Pd) Substrat non précisé	Non mentionnée	V augmente proportionnellement avec $P_{SiH_4}$ $\Rightarrow$ <b>Décomposition du silane</b>	49.8
J. Weyher [143]	Système ouvert $T \in [1000; 1100 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $H_2 + SiCl_4$ $\frac{n(SiCl_4)}{n(H_2)} \in [0.009 - 0.012]$ $P_{Tot}$ non donnée $d \in [3 - 130\mu\text{m}]$ Catalyseurs : Au Substrat non précisé	Pour $d < 10 \text{ }\mu\text{m}$ , V augmente quand d augmente. Pour $d > 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) V diminue quand d augmente.	Diminution de V avec d $\Rightarrow$ <b>Diffusion dans la gouttelette</b>	Non mentionnée
E.I. Givargizov [40]	Système ouvert (?) $T \in [900; 1200 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $H_2 + SiCl_4$ $\frac{n(SiCl_4)}{n(H_2)} \in [0.3 - 3.0\%]$ $P_{Tot}$ non donnée $d \in [0.2 - 5\mu\text{m}]$ Catalyseurs : Au (Pd, Ni, Pt) Substrat : Si(111)	$V^{1/2} \propto -\frac{1}{d}$	Vitesse de croissance différente selon le plan cristallin à l'interface L/S $\Rightarrow$ <b>cristallisation à l'interface L/S</b>	201 ( $T \in [930; 1090 \text{ } ^\circ\text{C}]$ )

**Tab. F.2:** Résumé des conditions et des conclusions des différents groupes ayant travaillé sur la cinétique de croissance des NFs de Si, en CVD-VLS.

Auteurs	Conditions	Dépendance vs. $d$	Étape Limitante	$E_C$ (kJ/mol)
Lew et Redwing [90]	Système ouvert $T \in [400; 600 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $H_2 + SiH_4$ (100 sccm) $P_{Tot} = 17 \text{ mbar}$ $P_{SiH_4} \in [0.17; 0.87 \text{ mbar}]$ Catalyseurs : Au $d \simeq 200 \text{ nm}$ Substrat : membrane d'alumine	Non étudié	Décomposition du silane	92
Kikkawa et al. [142]	Système ouvert $T \in [365; 495 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $Ar + SiH_4$ (1.5 L/min) $P_{Tot} = 0.98 \text{ bar}$ $P_{SiH_4} = 9.8 \text{ mbar}$ Catalyseurs : Au $d \in [2; 40 \text{ nm}]$ Substrat :Si(111)	V croît quand $d$ croît	Décomposition du silane	230
Nebol'sin et al. [144]	Système ouvert $T \in [1027; 1127 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $H_2 + SiCl_4$ $P_{Tot}$ inconnue $P_{SiCl_4}$ inconnue Catalyseurs : Au (Ag, Ni, Pt, Cu, Zn, Al) $d \in [300 \text{ nm}; 100 \text{ } \mu\text{m}]$ Substrat :Si(111)	Pour $d \geq 3 \text{ } \mu\text{m}$ , V diminue quand $d$ augmente Pour $d \leq 3 \text{ } \mu\text{m}$ , V augmente quand $d$ augmente	Non mentionnée	Non mentionnée

**Tab. F.3:** Résumé des conditions et des conclusions des différents groupes ayant travaillé sur la cinétique de croissance des NFs de Si, en CVD-VLS.

Auteurs	Conditions	Dépendance vs. $d$	Étape Limitante	$E_C$ (kJ/mol)
Kodambaka et al. [138]	Système ouvert $T \in [500; 650 \text{ } ^\circ \text{C}]$ $Si_2H_6$ $P_{Tot} = P_{Si} \in [1.33 \times 10^{-8}; 1.33 \times 10^{-5} \text{ mbar}]$ Catalyseurs : Au $d \in [50 ; 150nm]$ Substrat :Si(111)	V indépendante de $d$	<b>Adsorption dissociative du <math>Si_2H_6</math></b>	$51 \pm 2$
Latu-Romain et al.[140]	Système ouvert $T \in [500; 850 \text{ } ^\circ \text{C}]$ ( $SiH_4$ ou $SiH_2Cl_2$ ) + $H_2$ $P_{Tot} \in [13.3; 107.7 \text{ mbar}]$ $P_{Prec.} \in [0.03 ; 1.6 \text{ mbar}]$ Catalyseurs : Au $d \in [50 \text{ nm} ; 1 \text{ } \mu\text{m}]$ Substrat :Si(111)	V jugée indépendante de $d$ Mention d'un temps d'incubation.	Énergie d'activation différente d'un précurseur à l'autre $\Rightarrow$ <b>Décomposition du précurseur</b>	$SiH_4 : 74$ $SiH_2Cl_2 : 92$
H. Schmid et al. [139]	Système ouvert $T \in [450; 600 \text{ } ^\circ \text{C}]$ $SiH_4 + Ar$ $P_{Tot} = 5.33 \text{ mbar}$ $P_{SiH_4} \in [0.013 ; 0.533] \text{ mbar}$ Catalyseurs : Au (plots lithographiés) $d \in [60 \text{ nm} ; 130 \text{ nm}]$ Substrat :Si(111)	V indépendant de $d$ Mention d'un temps d'incubation dépendant du diamètre		$80 \pm 6$

**Tab. F.4:** Résumé des conditions dans laquelle cette étude a été effectuée.

Conditions	Dépendance vs. $d$	$E_C$ (kJ/mol)
Système ouvert $T \in [450; 700 \text{ } ^\circ\text{C}]$ $SiH_4 + H_2$ $P_{Tot} = 20 \text{ mbar}$ $P_{SiH_4} \in \{0.05; 0.08; 0.13 \text{ mbar}\}$ Catalyseurs : Au $d \in [20 \text{ nm} ; 2.5 \text{ }\mu\text{m}]$ Substrat :Si(111)	$V_{app}$ dépendante de $d$ : - $d < d_{max}$ , $V_{app}$ croît quand $d$ croît - $d > d_{max}$ , $V_{app}$ décroît quand $d$ croît	Tout diamètre pris en compte : $E_C = 66.2 \pm 4.8 \text{ (0.08 mbar)}$ $65.5 \pm 5.6 \text{ (0.13 mbar)}$ $d > 200nm$  $E_C = 60.8 \pm 4.7 \text{ (0.08 mbar)}$ $60.2 \pm 4.0 \text{ (0.13 mbar)}$





---

# Bibliographie

- [1] Feuille de route ITRS 2007 - process integration, devices and structures. [http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007\\_Chapters/2007\\_PIDS.pdf](http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_PIDS.pdf), 7 janvier 2009.
  - [2] Feuille de route ITRS 2007 - Emerging Research Devices. [http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007\\_Chapters/2007\\_ERD.pdf](http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_ERD.pdf), 7 janvier 2009.
  - [3] Feuille de route ITRS 2007 - Emerging Research Materials. [http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007\\_Chapters/2007\\_ERM.pdf](http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/2007_Chapters/2007_ERM.pdf), 7 janvier 2009.
  - [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphic carbon. *Nature*, 354 :56, 1991.
  - [5] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, and S. Iijima. Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods. *Science*, 285 :1719, 1999.
  - [6] J. Goldberger, R. He, Y. Zhang, S. Lee, H. Yan, H.-J. Choi, and P. Yang. Single-crystal gallium-nitride nanotubes. *Nature*, 422 :599, 2003.
  - [7] R. Tennes. Advances in the synthesis of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles. *ACIE*, 42 :5124, 2003.
  - [8] T. Kijima, T. Yoshimura, M. Uota, T. Ikeda, D. Fujikawa, S. Mouri, and S. Uoyama. Noble-metal nanotubes (Pt, Pd, Ag) from lyotropic mixed-surfactant liquid-crystal templates. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 :228, 2004.
  - [9] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, and U. Gösele. A template-based electrochemical method for multi-segmented metallic nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition*, 117 :6050, 2005.
  - [10] F.D. Morrison, L. Ramsay, and J.F. Scott. High aspect-ratio piezoelectric strontium-bismuth-tantalate nanotubes. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :L527, 2003.
  - [11] Y. Mao, S. Banerjee, and S.S. Wong. Hydrothermal synthesis of perovskite nanotubes. *Chemical Communications*, page 408, 2003.
  - [12] Z. Liu, Z. Liu, D. Zhang, S. Han, C. Li, B. Lei, W. Lu, J. Fang, and C. Zhou. Single crystalline magnetite nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127 :6, 2005.
  - [13] O.G. Schmidt and K. Eberl. Thin solid films roll up into nanotubes. *Nature*, 410 :168, 2001.
  - [14] Z. Yin, Y. Sakamoto, J. Yu, S. Sun, O. Terasaki, and R. Xu. Microemulsion-based synthesis of titanium phosphate nanotubes via amine extraction system. *Journal of the American Chemical Society*, 126 :8882, 2004.
  - [15] S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg, R. Kaindl, E. Mersdorf, I.G. Tananaev, and B.F. Myasoedov. Nanoscale tubules in uranyl selenates. *Angewandte Chemie International Edition*, 44 :1134, 2004.
  - [16] H.J. Fan, U. Gösele, and M. Zacharias. Formation of nanotubes and hollow nanoparticles based on kirkendall and diffusion processes : A review. *Small*, 3 :1660, 2007.
-

- 
- [17] A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall. Zinc diffusion in alpha brass. *Trans. AIME*, 171 :130, 1947.
- [18] Z.L. Wang. Nanobelts, nanowires and nanodiskettes of semiconducting oxides - from materials to nanodevices. *Advanced Materials*, 15 :432, 2003.
- [19] G. Xi, Y. Peng, S. Wan, T. Li, W. Yu, and Y. Qian. Lithium-assisted synthesis and characterization of crystalline 3C-Si nanobelts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 :20102–20104, 2004.
- [20] T.M. Whitney, P.C. Pearson, J.S. Jiang, and C.L. Chien. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. *Science*, 261 :1316, 1993.
- [21] A.M. Morales and C.M. Lieber. A laser ablation method for synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science*, 279 :208, 1998.
- [22] F.M. Ross, J. Tersoff, and M.C. Reuter. Sawtooth faceting in silicon nanowires. *Physical Review Letters*, 95 :146104, 2005.
- [23] Y. Wu and P. Yang. Germanium nanowire growth via simple vapor transient. *Chemical Materials*, 12 :12, 2000.
- [24] A.B. Greytak, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and C.M. Lieber. Growth and transport properties of complementary germanium nanowire field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 84 :4176, 2004.
- [25] T. Hanrath and B.A. Kogel. Nucleation and growth of germanium nanowires seeded by organic monolayer-coated gold nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 124 :1424, 2001.
- [26] K-K. Lew, L. Pan, E.C. Dickey, and J.M. Redwing. Vapor-liquid-solid growth of silicon-germanium nanowires. *Advanced Materials*, 15 :2073, 2003.
- [27] M.S. Gudiksen, L.J. Lauhon, J. Wang, D.C. Smith, and C.M. Lieber. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature*, 415 :617, 2002.
- [28] J. Su, G. Cui, M. Gherasimova, H. Tsukamoto, J. Han, D. Ciuparu, S. Lim, L. Pfefferle, Y. He, A. V. Nurmikko, C. Broadbridge, and A. Lehman. Catalytic growth of group III-nitride nanowires and nanostructures by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 86 :013105, 2005.
- [29] T. Mårtensson, P. Carlberg, M. Borgström, L. Montelius, W. Seifert, and L. Samuelson. Nanowire arrays defined by nanoimprint lithography. *Nano Letters*, 4 :699, 2004.
- [30] Z.H. Wu, M. Sun, X.Y. Mei, and H.E. Ruda. Growth and photoluminescence characteristics of AlGaAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 85 :657, 2004.
- [31] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, and P. Yang. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Advanced Materials*, 13 :113, 2001.
- [32] J.D. Klein, R.D. Herrick II, D. Palmer, M.J. Sailor, C.J. Bunlik, and C.R. Martin. Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays. *Chemistry of Materials*, 5 :902, 1993.
- [33] T. Gandhi, K.S. Raja, and M. Misra. Templated growth of cadmium zinc telluride (CZT) nanowires using pulsed-potentials in hot non-aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 51 :5932, 2006.
- [34] A. Tilke, R.H. Blick, H. Lorenz, J.P. Kotthaus, and D.A. Wharam. Coulomb blockade in quasimetallic silicon-on-insulator nanowires. *Applied Physics Letters*, 75 :3704, 1999.
-

- 
- [35] Masaru Kuno. An overview of solution-based semiconductor nanowires : synthesis and optical studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 :620–639, 2008.
- [36] D.M. Dobkin and M.K. Zuraw. *Principles of chemical vapour deposition*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Pays-Bas, 2003.
- [37] K.L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48 :57–170, 2003.
- [38] R.S. Wagner and C. Ellis. Vapor-liquid-solid growth. *Applied Physics Letters*, 4 :89, 1964.
- [39] R.S. Wagner. *Whisker Technology*. A.P. Levitt Wiley Interscience, New-York, 1970.
- [40] E.I. Givargizov. Fundamental aspects of the vapor-liquid-solid growth. *Journal of Crystal Growth*, 31 :20, 1975.
- [41] J.B. Hannon, S. Kodambaka, F.M. Ross, and R.M. Tromp. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. *Nature*, 440 :469, 2006.
- [42] N.D. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, and U. Gösele. Growth phenomena of Si and Si/Ge nanowires on Si(111) by molecular beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 290 :6, 2006.
- [43] T.I. Kamins, R. Stanley Williams, D.P. Basile, T. Hesjedal, and J.S. Harris. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition : Microscopy and growth mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 89 :1008, 2001.
- [44] A.R. Guichard, D.N. Barsic, S. Sharma, T.I. Kamins, and M.L. Brongersma. Tunable light emission from quantum-confined excitons in TiSi<sub>2</sub>-catalyzed silicon nanowires. *Nano Letters*, 6 :2140, 2006.
- [45] H.F. Yan, Y.J. Xing, Q.L. Hang, D.P. Yu, Y.P. Wang, J. Xu, Z.H. Xi, and S.Q. Feng. Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism. *Chemical Physics Letters*, 323 :224, 2000.
- [46] M. Paulose, O.K. Varghese, and C.A. Grimes. Synthesis of gold-silica composite nanowires through solid-liquid-solid phase growth. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3 :341, 2003.
- [47] R.-Q. Zhang, Y. Lifshitz, and S.-T. Lee. Oxide-assisted growth of semiconducting nanowires. *Advanced Materials*, 15 :635, 2003.
- [48] Y.F. Zhang, Y.H. Tang, N. Wang, C.S. Lee, I. Bello, and S.T. Lee. Germanium nanowires sheathed with an oxide layer. *Physical Review B*, 61 :4518, 2000.
- [49] W.S. Shi, Y.F. Zheng, N. Wang, C.S. Lee, and S.T. Lee. Microstructures of gallium nitride nanowires synthesized by oxide-assisted method. *Chemical Physics Letter*, 345 :377, 2001.
- [50] W.S. Shi, Y.F. Zheng, N. Wang, C.S. Lee, and S.T. Lee. A general synthetic route to III-V compound semiconductor nanowires. *Advanced Materials*, 13 :591, 2001.
- [51] W.S. Shi, Y.F. Zheng, N. Wang, C.S. Lee, and S.T. Lee. Synthesis and microstructure of gallium phosphide nanowires. *Journal of Vacuum Science Technology B*, 19 :1115, 2001.
- [52] W.I. Park, D.H. Kim, S.-W. Jung, and G.-C. Yi. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, 80 :4232, 2002.
- [53] J. Noborisaka, J. Motohisa, and T. Fukui. Catalyst-free growth of GaAs nanowires by selective-area metal organic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 86 :213102, 2005.
-

- 
- [54] K.A. Bertness, N.A. Stanford, J.M. Barker, J.B. Schlager, A. Roshko, A.V. Davydov, and I. Levin. Catalyst-free growth of GaN nanowires. *Journal of Electronic Material*, 35 :576, 2006.
- [55] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and C.M. Lieber. Semiconductor nanowire heterostructures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 362 :1247, 2004.
- [56] M.T. Björk, B.J. Ohlsson, T. Sass, A.I. Persson, C. Thelander, M.H. Magnusson, K. Depert, L.R. Wallenberg, and L. Samuelson. One-dimensional steeplechase for electrons realized. *Nano Letters*, 2 :87, 2002.
- [57] L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, D. Wang, and C.M. Lieber. Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures. *Nature*, 420 :57, 2002.
- [58] L. Manna, E.C. Scher, and A.P. Alivisatos. Synthesis of soluble and processable rod-, arrow-, teardrop- and tetrapod shaped CdSe nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 122 :12700, 2000.
- [59] Y.-W. Jun, Y.-Y. Jung, and Jinwoo Cheon. Architectural control of magnetic semiconductor nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 124 :615, 2002.
- [60] Y. Cheng, Y. Wang, D. Chen, and F. Bao. Evolution of single crystalline dendrites from nanoparticles through oriented attachment. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :794, 2005.
- [61] P. Xian Gao and Z.L. Wang. Nanopropeller arrays of zinc oxide. *Applied Physics Letters*, 84 :2883, 2004.
- [62] Z.L. Wang and Z. Pan. Junctions and networks of SnO nanoribbons. *Advanced Materials*, 14 :1029, 2002.
- [63] J. Hu, Y. Bando, J. Zhan, X. Yuan, T. Sekiguchi, and D. Golberg. Self-assembly of SiO<sub>2</sub> nanowires and Si microwires into hierarchical heterostructures on a large scale. *Advanced Materials*, 17 :971, 2005.
- [64] K.A. Dick, K. Depert, L.S. Karlsson, L.R. Wallenberg, L. Samuelson, and W. Seifert. A new understanding of Au-assisted growth of III-V semiconductor nanowires. *Advanced functional materials*, 15 :1603, 2005.
- [65] Z.-H. Lan, C.-H. Liang, C.-W. Hsu, C.-T. Wu, H.-M. Lin, S. Dhara, K.-H. Chen, L.-C. Chen, and C.-C. Chen. Nanohomojunction (GaN) and nanoheterojunction (InN) nanorods on one-dimensionnal GaN nanowire substrates. *Advanced Functional Materials*, 14 :233, 2004.
- [66] D. Wang, F. Qian, C. Yang, Z. Zhong, and C.M. Lieber. Rational growth of branched and hyperbranched nanowire structures. *Nano Letters*, 4 :871, 2004.
- [67] Z.H. Wu, X. Mei, D. Kim, M. Blumin, and H.E. Ruda. Growth, branching, and kinking of molecular-beam epitaxial <110> GaAs nanowires. *Applied Physics Letters*, 83 :3368, 2003.
- [68] K.A. Dick, K. Depert, M.W. Larsson, T. Mårtensson, W. Seifert, L. Reine Wallenberg, and L. Samuelson. Synthesis of branched ‘nanotrees’ by controlled seeding of multiple branching events. *Nature*, 3 :380, 2004.
- [69] K.A. Dick, K. Depert, L.S. Karlsson, W. Seifert, L. Reine Wallenberg, and L. Samuelson. Position-controlled interconnected InAs nanowire networks. *Nano Letters*, 6 :2842, 2006.
- [70] Y. Liang, L. Zhai, X. Zhao, and D. Xu. Band-gap engineering of semiconductor nanowires through composition modulation. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 :7120, 2005.
-

- 
- [71] N. Singh, A. Agarwal, L.K. Bera, T.Y. Liow, R. Yang, S.C. Rustagi, C.H. Tung, R. Kumar, G.Q. Lo, N. Balasubramanian, and D.-L. Kwong. High-performance fully depleted silicon nanowire (diameter  $\leq 5\text{nm}$ ) gate-all-around cmos devices. *IEEE Device Letters*, 27 :383, 2006.
- [72] K. Castellani-Couillé, D. Munteanu, J.L. Autran, V. Ferlet-Cavrois, P. Paillet, and J. Baggio. Investigation of 30 nm gate-all-around mosfet sensitivity of heavy ions : a 3-d simulation study. *IEEE Transactions of Nuclear Science*, 53 :1950, 2006.
- [73] A.J. Tavendale and S.J. Pearton. Deep level, quenched-in defects in silicon doped with gold, silver, iron, copper or nickel. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 16 :1665, 1983.
- [74] E.C. Greyson, Y. Babayan, and T.W. Obon. Directed growth of ordered arrays of small-diameter ZnO nanowires. *Advanced Materials*, 16 :1348, 2004.
- [75] T. Mårtensson, M. Borgström, W. Seifert, B.J. Ohlsson, and L. Samuelson. Fabrication of individually seeded nanowire arrays by vapour-liquid-solid growth. *Nanotechnology*, 14 :1255, 2003.
- [76] L.E. Jensen, M.T. Björk, S. Jeppesen, A.I. Persson, B.J. Ohlsson, and L. Samuelson. Role of diffusion in chemical beam epitaxy of InAs nanowires. *Nano Letters*, 4 :1961, 2004.
- [77] A. Korsiorek, W. Kandulski, P. Churdziski, K. Kempa, and M. Giersig. Shadow nanosphere lithography : Simulation and experiment. *Nano Letters*, 4 :1359, 2004.
- [78] K. Kempa, B. Kimball, J. Rybczynski, Z.P. Huang, P.F. Wu, D. Steeves, M. Sennet, M. Giersig, D.V.G.L.N. Rao, D.L. Carnahan, D.Z. Wang, J.Y. Lao, W.Z. Li, and Z.F. Ren. Photonic crystals based on periodic arrays of aligned carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3 :13, 2003.
- [79] J. Rybczynski, D. Banerjee, A. Kiosorek, M. Giersig, and Z.F. Ren. Formation of super arrays of periodic nanoparticles and aligned ZnO nanorods - simulation and experiments. *Nano Letters*, 4 :2037, 2004.
- [80] X. Wang, C.J. Summers, and Z.L. Wang. Large-scale hexagonal patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, 4 :423, 2004.
- [81] A.I. Hochbaum, R. Fan, R. He, and P. Yang. Controlled growth of Si nanowire arrays for device integration. *Nano Letters*, 5 :457, 2005.
- [82] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele. Self-ordering regimes of porous alumina : The 10% porosity rule. *Nano Letters*, 2(7) :677–680, 2002.
- [83] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, and U. Gösele. Uniform nickel deposition into ordered alumina pores by pulsed electrodeposition. *Advanced Materials*, 12(8) :582–586, 2000.
- [84] M. S. Sander, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy. Fabrication of high-density, high aspect ratio, large-area bismuth telluride nanowire arrays by electrodeposition into porous anodic alumina templates. *Advanced Materials* 2002, 14(9) :2011–2013, 2002.
- [85] M. Martin-Gonzalez, G. Jeffrey Snyder, A.L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A.M. Stacy. Direct electrodeposition of highly dense 50 nm  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  nanowire arrays. *Nano Letters*, 3(7) :973–977, 2003.
- [86] Y. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, and F. Phillipp. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. *Applied Physics Letters*, 76(15) :2011–2013, 2000.
-



- 
- [87] H. Q. Cao, Y. Xu, J. M. Hong, H. B. Liu, G. Yin, B. L. Li, C. Y. Tie, and Z. Xu. Sol-gel template synthesis of an array of single crystal CdS nanowires on a porous alumina template. *Advanced Materials*, 13(18), 2001.
- [88] G.S. Wu, T. Xie, X.Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y.H. Xiao, and L.D. Zhang. Controlled synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process. *Solid State Communications*, 134(7), 2005.
- [89] K.K. Lew, C. Reuther, A.H. Carim, J.M. Redwing, and B.R. Martin. Template-directed vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20 :389, 2002.
- [90] K.-K. Lew and J.M. Redwing. Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates. *Journal of Crystal Growth*, 254 :14, 2003.
- [91] D. Buttard, T. David, P. Gentile, M. Den Hertog, T. Baron, P. Ferret, and J. L. Rouvière. A new architecture for self-organized silicon nanowire growth integrated on a {100} silicon substrate. *Physica status solidi (a)*, 205(1) :1606–1614, 2008.
- [92] J. Zhang, L. D. Zhang, X. F. Wang, C. H. Liang, X. S. Peng, and Y. W. Wang. Fabrication and photoluminescence of ordered GaN nanowire arrays. *Journal of Chemical Physics*, 115 :5714, 2001.
- [93] D. Whang, S. Jin, Y. Wu, and C.M. Lieber. Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *Nano Letters*, 3 :1255, 2003.
- [94] G. Yu, A. Cao, and C.M. Lieber. Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 2 :372, 2007.
- [95] C.S. Lao, J. Liu, P. Gao, L. Zhang, D. Davidovic, R. Tummala, and Z.L. Wang. ZnO nanobelt/nanowire schottky diodes formed by dielectrophoresis alignment across Au electrodes. *Nano Letters*, 6 :263, 2006.
- [96] L. Dong, J. Bush, V. Chirayos, R. Solanki, J. Jiao, Y. Ono, J.F. Conley Jr., and B.D. Ulrich. Dielectrophoretically controlled fabrication of single-crystal nickel silicide nanowire interconnects. *Nano Letters*, 5 :2112, 2005.
- [97] A. Javey, S. Nam, R.S. Friedman, H. Yan, and C.M. Lieber. Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano Letters*, 7 :773, 2007.
- [98] M. Saif Islam, S. Sharma, T.I. Kamins, and R. Stanley Williams. Ultra-high density silicon nanobridges formed between two vertical silicon surfaces. *Nanotechnology*, 15 :L5, 2004.
- [99] R. He and P. Yang. Giant piezoresistance effect in silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, 1 :42, 2006.
- [100] H.T. Ng, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, and M. Meyyapan. Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Nano Letters*, 4 :1247, 2004.
- [101] V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, and U. Gösele. Realization of a silicon nanowire vertical surround-gate field effect transistor. *Small*, 2 :85, 2006.
- [102] Z. Zhong, Y. Fang, W. Lu, and C.M. Lieber. Coherent single charge transport in molecular-scale silicon nanowires. *Nano Letters*, 5 :1143, 2005.
- [103] C. Yang, Z. Zhong, and C.M. Lieber. Encoding electronic properties by synthesis of axial modulation-doped silicon nanowires. *Science*, 310 :1304, 2005.
- [104] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, and C.M. Lieber. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. *Nature*, 409 :66, 2001.
-

- 
- [105] Y. Huang, X. Duan, Y. Cui, L.J. Lauhon, and C.M. Lieber. Logic gates and computation from assembled nanowire building blocks. *Science*, 294 :1313, 2001.
- [106] Z. Zhong, D. Wang, Y. Cui, M.W. Bockrath, and C.M. Lieber. Nanowire crossbar arrays as address decoders for integrated nanosystems. *Science*, 302 :1377, 2003.
- [107] K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, and M. Koguchi. Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers. *Journal of Crystal Growth*, 77 :447, 1995.
- [108] F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, and C.M. Lieber. Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes. *Nano Letters*, 5 :2287, 2005.
- [109] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C.M. Lieber. Single-nanowire electrically driven lasers. *Nature*, 421 :241, 2003.
- [110] B. Tian, X. Zheng, T.J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, and C.M. Lieber. Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature*, 449 :885, 2007.
- [111] M. Law, L.E. Greene, J.C. Richard Saykally, and P. Yang. Nanowire dye-sensitized solar cells. *Science*, 304 :455, 2005.
- [112] J.B. Baxter and E.S. Aydil. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 86 :053114, 2005.
- [113] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphard, and P. Yang. ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-tiO<sub>2</sub> core-shell nanowire dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 110 :22652, 2006.
- [114] K. Peng, Y. Xu, Y. Wu, Y. Yan, S.-T. Lee, and J. Zhu. Single-crystalline nanowire arrays for photovoltaic applications. *Small*, 1 :1062, 2005.
- [115] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C.M. Lieber. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science*, 293 :1289, 2001.
- [116] X.L. Feng, R. He, P. Yang, and M.L. Roukes. Very high frequency silicon nanowire electromechanical resonators. *Nano Letters*, 7 :1953, 2007.
- [117] R. He, X.L. Feng, M. L. Roukes, and P. Yang. Self-transducing silicon nanowire electromechanical systems at room temperature. *Nano Letters*, 8 :1756, 2008.
- [118] G.S. Higashi, Y.J. Chabel, G.W. Trucks, and K. Raghavachari. Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface. *Applied Physics Letters*, 56 :656, 1989.
- [119] T.B. Massalski, editor. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metal, Metals Park, OH, 2nd edition, 1990.
- [120] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [121] M.I. den Hertog. *Caractérisation de nanofils de silicium par microscopie électronique en transmission*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2009.
- [122] Y. Wu, Y. Cui, L. Huynh, C.J. Barrelet, D.C. Bell, and C.M. Lieber. Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Letters*, 4 :433, 2004.
- [123] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Letters*, 5 :931, 2005.
- [124] E.I. Givargizov and N.N. Sheftal. Morphology of silicon whiskers grown by the VLS-technique. *Journal of Crystal Growth*, 9 :326, 1971.
-



- 
- [125] Y. Cui, L.J. Lauhon, M.S. Gudiksen, and J. Wang. Diameter-controlled synthesis of single crystal silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 78 :2214, 2001.
- [126] N. Ozaki, Y. Ohno, and S. Takeda. Silicon nanowhiskers grown on a hydrogen-terminated silicon {111} surface. *Applied Physics Letters*, 73 :3700, 1998.
- [127] S. Sharma and M.K. Sunkara. Direct synthesis of single-crystalline silicon nanowires using molten gallium and silane plasma. *Nanotechnology*, 15 :130, 2004.
- [128] R.S. Wagner and C.J. Doherty. Mechanism of branching and kinking during VLS crystal growth. *Journal of the Electrochemical Society*, 115 :93, 1968.
- [129] M.I. den Hertog. Communication privée.
- [130] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. The shape of epitaxially grown silicon nanowires and the influence of the line tension. *Applied Physics A*, 80 :445, 2005.
- [131] N. Li, T.Y. Tan, and U. Gösele. Chemical tension and global equilibrium in VLS nanostructure growth process : from nanohillocks to nanowires. *Applied Physics A*, 86 :433, 2007.
- [132] A. Lherbier, M.P. Persson, Y.-M. Niquet, F. Triozon, and S. Roche. Quantum transport length scales in silicon-based semiconducting nanowires : surface roughness effects. *Physical Review B*, 77 :085301, 2008.
- [133] L. Seehofer, S. Huhs, G. Falkenberg, and R.L. Johnson. Gold-induced faceting of Si(111). *Surface Science*, 329 :157, 1995.
- [134] H. Minoda, K. Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf, A. Meier, D. Kähler, and M. Horn von Hoegen. Gold-induced faceting on a Si(001) vicinal surface : Spot-profile-analyzing leed and reflection-electron-microscopy study. *Physical Review B*, 59 :2363, 1999.
- [135] R. Hild, C. Seifert, M. Kammler, F.-J. Meyer zu Heringdorf, M. Horn von Hoegen, R. Zhachuk, and B.Z. Olshanetsky. Kinetics of Au induced faceting of vicinal Si(111). *Surface Science*, 512 :117, 2002.
- [136] P. Atkins and J. De Paula. *Physical Chemistry*. Oxford university press, Oxford, 6th edition.
- [137] H. Rauscher. The interactions of silanes with silicon single crystal surfaces : microscopic processes and structures. *Surface Science Reports*, 42 :207–328, 2001.
- [138] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, and F.M. Ross. Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires. *Physical review letters*, 96 :096105, 2006.
- [139] H. Schmid, M.T. Björk, J.Knoch, H. Riel, W. Riess, P. Rice, and T. Topuria. Patterned epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on Si(111) using silane. *Journal of Applied Physics*, 103 :024304, 2008.
- [140] L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Cayron, E. Rouvière, and J.-P. Simonato. Growth parameters and shape specific synthesis of silicon nanowires by VLS method. *Journal of Nanoparticle Research*, 10 :1287, 2008.
- [141] E.I. Givargizov and A.A. Chernov. Rate of whisker growth by the vapor-liquid-crystal mechanism and the role of surface energy. *Soviet Physics - Crystallography*, 18 :20, 1973.
- [142] J. Kikkawa, Y. Ohno, and S. Takeda. Growth rate of silicon nanowires. *Applied Physics Letters*, 86 :123109, 2005.
- [143] J. Weyher. Some notes on the growth kinetics and morphology of VLS silicon crystals grown with platinum and gold as liquid-forming agents. *Journal of Crystal Growth*, 43 :234, 1978.
-

- 
- [144] V.A. Nebol'sin, A.A. Shchetinin, A.A. Dolgachev, and V.V. Korneeva. Effect of the nature of the metal solvent on the vapor-liquid-solid growth rate of silicon whiskers. *Inorganic Materials*, 41 :1256, 2005.
- [145] G.A. Bootsma and H.J. Gassen. A quantitative study on the growth of silicon whiskers from silane and germanium whiskers from germane. *Journal of Crystal Growth*, 10 :223, 1971.
- [146] E.I. Givargizov, editor. *Highly Anisotropic Crystals*. Dordrecht, 1987.
- [147] V. Schmidt, S. Senz, and U. Gösele. Diameter dependence of the growth velocity of silicon nanowires synthesized via the vapor-liquid-solid mechanism. *Physical Review B*, 75 :045335, 2007.
- [148] S. Hofmann, R. Sharma, C.T. Wirth, F. Cervandes-Sodi, C. Ducati, T. Kasama, R.E. Dunin-Borkowski, J. Drucker, P. Benett, and J. Robertson. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature materials*, 7 :372, 2008.
- [149] M.K. Farnaam and D.R. Olander. The surface chemistry of the thermal cracking of silane on silicon (111). *Surface Science*, 145 :390, 1984.
- [150] B.A. Joyce, R.R. Bradley, and G.R. Booker. A study of nucleation in chemically grown epitaxial silicon films using molecular beam techniques III. Nucleation rate measurements and the effect of oxygen on initial growth behavior. *Philosophical magazine*, 15 :1167, 1967.
- [151] R.J. Buss, P. Ho, W.G. Breiland, and M.E. Coltrin. Reactive sticking coefficient for silane and disilane on polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 63 :2808, 1988.
- [152] J.H. Comfort and R. Reif. Chemical vapor deposition of epitaxial silicon from silane at low temperature. *Journal of the Electrochemical Society*, 136 :2386, 1988.
- [153] T.J. Donahue and R. Reif. Low temperature silicon epitaxy deposited by very low pressure chemical vapor deposition. I. Kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*, 133 :2808, 1988.
- [154] H. Habuka, T. Suzuki, S. Yamamoto, A. Nakamura, T. Takeuchi, and M. Aihara. Dominant rate process of silicon surface etching by hydrogen chloride gas. *Thin Solid Films*, 489 :104, 2005.
- [155] Q.Gao, C.C. Cheng, P.J. Chen, W.J. Choyke, and J.T. Yates Jr. Comparison of  $\text{Cl}_2$  and  $\text{HCl}$  adsorption on  $\text{Si}(100)-(2 \times 1)$ . *Thin Solid Films*, 489 :104, 2005.
- [156] L.-D. Lucas and G. Urbain. Chimie Physique - Densité du silicium, du germanium, de l'antimoine et du bismuth à l'état liquide. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences*, 255 :2414, 1962.
- [157] F. Hodaï and P.J. Desré. *Thermodynamique des matériaux*. EDP, 2010.
- [158] P.-Y. Chevalier. A thermodynamic evaluation of the Au-Ge and Au-Si systems. *Thermochimica Acta*, 141 :217, 1989.
- [159] W.H. Hoather. The density and coefficient of expansion of liquid gallium over a wide range of temperature. *Proceedings of the Physical Society of London*, 48 :699, 1936.
- [160] W.G. Rhor. The liquid densities of cerium and neodymium metals. *Journal of the less-common metals*, 10 :389, 1966.
- [161] L.J. Wittenberg, D. Ofte, and W. G. Rohr. *Proceedings of the Third Rare Earth Conference 1963*, II :257, 1964.
-

- 
- [162] V.V. Baidov and M.B. Gitis. Velocity of sound in and compressibility of molten germanium and silicon. *Soviet physics - semiconductors*, 4 :825, 1970.
- [163] T. Tanaka and S. Hara. Thermodynamic evolution of nano-particle binary alloy phase diagram. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92 :1236, 2001.
- [164] B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredrikson, and P. J. Desré. Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation. *Journal of Colloid Interface Science*, 255 :363, 2002.
- [165] G.P. Khilya, Y.N. Ivaschenko, and V.N. Eremenko. Density and free-surface energy of au-sn melts. *Russian Metallurgy*, 6 :72, 1975.
- [166] S. Kodambaka, J. Tersoff, M.C. Reuter, and F.M. Ross. Germanium nanowire growth below the eutectic temperature. *Science*, 316 :729, 2007.
- [167] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley Interscience, New-York, third edition.
- [168] L.J. Chen. Metal silicides : an integral part of microelectronics. *Intermetallics*, 57 :24, 2005.
- [169] F. Cacho. *Étude et simulation de la siliciuration du nickel : application dans les technologies MOS*. Thèse de doctorat, École des Mines de Paris, France, 2005.
- [170] S.P. Murarka. Silicide thin films and their applications in microelectronics. *Intermetallics*, 3 :173, 1995.
- [171] A. Cros, R.A. Pollak, and K.N. Tu. Room-temperature oxidation of Ni, Pd, and Pt silicides. *Journal of Applied Physics*, 57 :2253, 1985.
- [172] A. Cros, R.A. Pollack, and K.N. Tu. Oxidation behavior of Pd-Si compounds. *Thin solid films*, 104 :221, 1983.
- [173] S. Valeri, U. Del Pennino, P. Lomellini, and P. Sassaroli. Oxygen chemisorption and oxide formation on Ni silicide surfaces at room temperature. *Surface Science*, 145 :371, 1984.
- [174] A. Cros, C. Pirri, and J. Derrien. Oxidation of Ti silicide surfaces. *Surface Science*, 152/153 :1113, 1985.
- [175] K. Prabhakaran and T. Ogino. Oxidation behavior of cobalt silicide and cobalt germanide thin films. *Applied Surface Science*, 121/122 :213, 1997.
- [176] S.P. Murarka, E. Kinsbron, D.B. Fraser, J.M. Andrews, and E.J. Lloyd. High temperature stability of PtSi formed by reaction of metal with silicon or by cosputtering. *Journal of Applied Physics*, 54 :6943, 1983.
- [177] W.-C. Yang, H. Ade, and R.J. Nemanich. Stability and dynamics of Pt-Si liquid micro-droplets on Si(001). *Physical Review B*, 69 :045421, 2004.
- [178] W. Huang, G.P. Ru, Y.L. Jiang, X.P. Qu, B.Z. Li, and R. Liu. Erbium silicide formation and its contact properties on Si(100). *Journal of Vacuum Science and Technology*, 26 :164, 2008.
- [179] K. Aissou. *Étude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007.
- [180] M. Prestigiacomo, L. Roussel, A. Houel, P. Sudraud, F. Bedu, D. Tonneau, V. Safarov, and H. Dallaporta. Studies of structures elaborated by focused ion beam induced deposition. *Microelectronic Engineering*, 76 :175, 2004.
-

- 
- [181] V. Schmidt. *Silicon Nanowires : Synthesis, Fundamental Issues, and a First Device*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [182] H. Reiss and M. Shugard. On the composition of nuclei in binary systems. *The Journal of Chemical Physics*, 65 :5280, 1976.
- [183] R. Massara and P. Feschotte. Le système binaire PdSi. *Journal of Alloys and Compounds*, 190 :2249, 1993.
-



# Table des figures

1.1	Nanotubes de carbone. . . . .	14
1.2	Tubes de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ obtenus par effet Kirkendall. . . . .	15
1.3	Représentaion schématique de (a) nanofils et (b) nanorubans. . . . .	15
1.4	Images en microscopie électronique en transmission de nanorubans de quatre oxydes semiconducteurs. . . . .	16
1.5	Nanofils semiconducteurs. . . . .	17
1.6	Schéma de principe de la réalisation de nanofils par approche <i>top-down</i> . . . . .	19
1.7	Vue MEB d'un nanofil réalisé par approche <i>top-down</i> . . . . .	20
1.8	Schéma de principe de l'ablation laser. . . . .	20
1.9	Schéma de principe de l'épitaxie par jet moléculaire. . . . .	21
1.10	Schéma de principe d'un dépôt CVD. . . . .	23
1.11	Régimes de croissance en CVD . . . . .	23
1.12	Représentation schématique du mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide, dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur. . . . .	25
1.13	Nanofils de silicium obtenus par croissance VLS dans le cas de l'ablation laser et schéma de principe. . . . .	25
1.14	Vue MEB de NFs Si obtenus en UHV-CVD sur substrat Si(111). . . . .	26
1.15	Vue d'ensemble en MEB de nanofils de silicium obtenus par croissance VLS dans le cas de l'EJM, sur substrat Si(111). . . . .	26
1.16	Représentation schématique du mécanisme de croissance vapeur-solide-solide, dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur. . . . .	27
1.17	Image MEB de nanofils de Si obtenus par croissance VSS avec des catalyseurs de $\text{TiSi}_2$ . . . . .	28
1.18	Représentation schématique du mécanisme de croissance solide-liquide-solide. . . . .	29
1.19	Image MEB en section transversale des nanofils de Si crus sur Si(111) par le mécanisme SLS. . . . .	29
1.20	Vue schématique de la réalisation de nanofils hétérostructurés. . . . .	31
1.21	Nanofil avec hétérostructure axiale d'InAs/InP. . . . .	31
1.22	Nanofil Ge-Si avec une structure coeur-coquille. . . . .	32
1.23	Vue MEB de nanoarbres de GaP. . . . .	33
1.24	Méthode d'organisation de plots métalliques par lithographie à décalage de phase pour la croissance de nanofils de ZnO. . . . .	37
1.25	Nanofils obtenus à partir de catalyseurs organisés grâce à la lithographie électronique. . . . .	38
1.26	Image MEB d'un réseau de nanofils de ZnO obtenus à partir d'un réseau de plots d'or organisés en forme de nids d'abeille par lithographie par dépôt de nanosphères. . . . .	39
1.27	Image MEB d'un réseau de nanofils d'InP obtenus par MOVPE-VLS. . . . .	39

1.28 Croissance de nanofils à partir de colloïdes organisés sur un motif obtenu par nano-impression. . . . .	40
1.29 Structures à bases de nanofils réalisés par micro-fluidique. . . . .	41
1.30 Organisation post-croissance de NFs Si par extrusion soufflée de polymère. . . . .	42
1.31 Positionnement de nanofils par diélectrophorèse. . . . .	43
1.32 Procédé de croissance de nanofils au travers d'une tranchée. . . . .	44
1.33 Image MEB de nanofils ayant cru au travers d'une tranchée. . . . .	44
1.34 NF de Si orienté $\langle 111 \rangle$ interconnectant deux électrodes sur substrat SOI. . . . .	45
1.35 Procédé de réalisation d'un transistor vertical à base de nanofil de silicium. . . . .	46
1.36 Transistor vertical à grille enrobante réalisé avec un nanofil de Si. . . . .	47
1.37 Blocage de Coulomb observé sur un nanofil. . . . .	47
1.38 Réalisation d'un OU logique avec des nanofils de Si. . . . .	48
1.39 Décodeur à base de nanofils. . . . .	49
1.40 Décodeur à base de nanofils ayant une modulation de dopage. . . . .	49
1.41 Diodes électroluminescentes à base de nanofils. . . . .	51
1.42 Cellules solaires à nanofil de Si coaxial p-i-n. . . . .	51
1.43 Nanodétecteur de pH à nanofil. . . . .	53
2.1 Réacteur CVD horizontal à murs chauds. . . . .	56
2.2 Schéma représentant le centre du tube du réacteur CVD utilisé. . . . .	57
2.3 Diagramme de phases binaire pour le système Au/Si massif. . . . .	59
2.4 Champ de nanofils de silicium et détails de têtes de fils. . . . .	59
2.5 Nanofils présentant une série de macles à la base. . . . .	61
2.6 Champ de NFs Si crus sur substrat Si(111) où deux familles de direction $\langle 111 \rangle$ sont visibles. . . . .	61
2.7 Exemples de défauts cristallins observés dans les nanofils de silicium . . . . .	62
2.8 Vue MEB en surplomb de NFs Si ayant cru sur substrat Si(100), faisant apparaître des directions de croissance différentes selon le diamètre des fils. . . . .	62
2.9 Image MET deux faisceaux conventionnelle d'un nanofil coudé. . . . .	63
2.10 Vue MEB d'un pied de fil clivé le long de sa longueur, qui montre un élargissement du diamètre à la base du fil. . . . .	64
2.11 Vue MEB de pieds de fils pour différentes conditions de croissance. . . . .	65
2.12 Diamètre à la base des fils en fonction du diamètre des fils. . . . .	66
2.13 Vue MEB en incidence rasante de catalyseurs après recuit et refroidissement. . . . .	67
2.14 Vue MEB de nanofils en surplomb montrant leur section hexagonale et le facettage de leurs flancs. . . . .	67
2.15 Vue MEB latérale d'un nanofil présentant des facettes en dents de scie. . . . .	68
2.16 Dépendance linéaire de la période des facettes vis-à-vis du diamètre des nanofils. . . . .	68
2.17 Vue MEB d'un même fil de haut en bas. . . . .	70
2.18 Vue MEB d'un fil de section dodécagonale. . . . .	71
2.19 Vue MEB d'un fil présentant des facettes « chaotiques ». . . . .	71
2.20 Images MEB montrant des nanoparticules sur les parois des nanofils. . . . .	72
2.21 Spectre EDX, images STEM et HAADF STEM de nanofils couverts de particules d'or. . . . .	72
2.22 Images MEB de nanofils de 50 nm de diamètre et de plus de 10 $\mu\text{m}$ de long. . . . .	75
2.23 Images MEB de nanofils à tronçon branché. . . . .	76
2.24 Vue de deux NFs Si de diamètre 100 nm, obtenus à 500 °C sous différentes $P_{\text{SiH}_4}$ . . . . .	76
2.25 Vue de trois NFs de différents diamètres. . . . .	77



2.26	Zoom sur la tête d'un fil de $\approx 25$ nm de diamètre. . . . .	78
2.27	Images MEB représentant les familles de nanofils. . . . .	80
2.28	Densité de nanofils à la surface du substrat Si(111) et répartition des différentes familles en fonction de la durée du dépôt, à $T = 650^\circ \text{C}$ . . . . .	81
2.29	Nanofils obtenus à $650^\circ \text{C}$ . . . . .	81
2.30	Densité de nanofils à la surface du substrat Si(111) et répartition des différentes familles en fonction de la température du dépôt, pour une durée de croissance de 30 min. . . . .	82
2.31	Photographies MEB de nanofils obtenus, sous $P_{\text{SiH}_4} = 0.08$ mbar, $\tau_d = 30$ min. . . . .	83
2.32	Densité de nanofils à la surface du substrat Si(111) et répartition des différentes familles en fonction de la pression partielle de silane. . . . .	83
2.33	Photographies MEB de nanofils obtenus à $650^\circ \text{C}$ . . . . .	84
2.34	Longueur des nanofils, $L$ , vs. diamètre des nanofils, $d$ . . . . .	87
2.35	Longueur de fils de diamètre donné en fonction de la durée du dépôt ; vitesse de croissance des fils ; retard apparent à la croissance. . . . .	91
2.36	Trois ensembles de données expérimentales ajustées par l'expression 2.6. . . . .	93
2.37	Évolution des paramètres d'ajustement en fonction de la température . . . . .	93
2.38	Longueur moyenne des nanofils en fonction de la durée du dépôt. . . . .	95
2.39	Vitesse moyenne de croissance des fils en échelle logarithmique vs. l'inverse de la température . . . . .	96
2.40	Nanofils obtenus à $850^\circ \text{C}$ . . . . .	96
2.41	Vitesse moyenne en fonction de la température de croissance en échelle logarithmique vs. l'inverse de la température, avant et après correction. . . . .	97
2.42	Vitesses de croissance apparentes de couches minces de Si sur Si(1 1 1) et de NFs Si, en échelle logarithmique vs. l'inverse de la température de croissance. . . . .	97
2.43	Fils obtenus à $550^\circ \text{C}$ , pour des pressions partielles d'HCl croissantes. . . . .	99
2.44	Fils obtenus à $650^\circ \text{C}$ , pour des pressions partielles d'HCl croissantes. . . . .	99
2.45	Vue en MEB de fils obtenus sous $P_{\text{SiH}_4}, P_{\text{HCl}} = (0.13 \text{ mbar}, 0.00 \text{ mbar})$ et $P_{\text{SiH}_4}, P_{\text{HCl}} = (0.13 \text{ mbar}, 0.21 \text{ mbar})$ pour $T_C$ comprise entre $500$ et $750^\circ \text{C}$ . . . . .	101
2.46	Vue en MEB de fils obtenus à $800^\circ \text{C}$ , $P_{\text{SiH}_4} = 0.13$ mbar, $\tau_d = 10$ min, avec différentes pressions partielles d'HCl. . . . .	102
2.47	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre. . . . .	103
2.48	Photographie MEB de NFs Si obtenus sous $(P_{\text{SiH}_4}, P_{\text{HCl}}) = (0.13, 0.26)$ mbar, $T_c = 600^\circ \text{C}$ , $\tau_d = 30$ min, illustrant la manière dont est mesurée la hauteur des nanofils. . . . .	104
2.49	Vitesse de croissance de NFs Si vs. $1/T$ , pour $(P_{\text{SiH}_4}; P_{\text{HCl}}) = (0.13; 0)$ , $(0.13; 0.13)$ et $(0.13, 0.39)$ mbar. . . . .	104
3.1	Vues en MEB de nanofils branchés obtenues à $500^\circ \text{C}$ . . . . .	109
3.2	Rayon minimum de branches observé en fonction $P_{\text{SiH}_4}$ . . . . .	110
3.3	$\gamma_{\text{Si}}(T, P_0, x)/\gamma_{\text{Si}}^{\text{eq}}(T, P_0)$ vs $x$ . . . . .	115
3.4	Rayon critique et rapport des coefficients d'activité en fonction de la fraction molaire du silicium. . . . .	116
3.5	Fraction molaire du silicium dans la goutte, exprimée en pourcentage atomique, en fonction du rayon critique de la gouttelette Au/Si . . . . .	117
3.6	Fils branchés. . . . .	119
3.7	Fils branchés obtenus à $T = 280^\circ \text{C}$ , $\tau_d = 8$ heures. Il existe une zone dénudée de branches à la base du catalyseur. . . . .	119

3.8	Vitesse de croissance (en échelle logarithmique) des branches en fonction de l'inverse de la température de croissance. . . . .	120
4.1	Énergies d'ionisation mesurés pour différentes impuretés dans le silicium. . . . .	124
4.2	Coupe TEM d'un film de PtSi. . . . .	126
4.3	Îlots formés par recuit du film de PtSi sur Si(001). . . . .	126
4.4	Diffractogramme X sur les îlots de $Pt_xSi_y$ formés lors du recuit. . . . .	127
4.5	Mesure de diffraction X sur Si(100) avec îlots de PtSi formés lors de recuits de différentes durées. . . . .	127
4.6	Image MEB de NFs Si obtenus à 500 °C, sous $P_{SiH_4} = 0.08$ mbar, $\tau_d = 30$ min. . . . .	128
4.7	Image en microscopie électronique en transmission haute résolution d'un NF de Si avec un catalyseur PtSi à son extrémité supérieure. . . . .	129
4.8	Vue MEB en surplomb de fils obtenus sur Si(1 0 0) avec des catalyseurs PtSi, avec $P_{SiH_4} = 0.08$ mbar, $\tau_d = 30$ min, à différentes températures. . . . .	129
4.9	Vue MEB de nanofils obtenus à 600 °C, ayant une forme torsadée. . . . .	130
4.10	Vue MEB de nanofils obtenus à $T = 800$ °C, $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar, pour différentes durées de dépôt. . . . .	131
4.11	Hauteur de la couche de Si déposée, et hauteurs apparentes et effectives des tapis de NFs Si selon la durée du dépôt, pour une température de 800 °C sous $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar. . . . .	132
4.12	Schématisation du dépôt non catalysé sur le substrat et les fils en cours de croissance de ces derniers. . . . .	132
4.13	Vues en MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), sous $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar, et $\tau_d = 30$ min, pour différentes températures. . . . .	133
4.14	Épaisseur déposée du tapis de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi, et de la couche de Si, en fonction de la température de dépôt. . . . .	133
4.15	Vue MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), à 800 °C, sous $P_{SiH_4} = P_{HCl} = 0.13$ mbar, pour différentes durées de croissance. . . . .	135
4.16	Hauteur du tapis de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi en fonction de la durée du dépôt, en absence et en présence d'HCl. . . . .	136
4.17	Vue MEB de la tête des fils obtenus à 800 °C, $P_{SiH_4} = P_{HCl} = 0.13$ mbar, après 60 minutes de dépôt. . . . .	136
4.18	Vue MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), à 800 °C, pour différents $P_{SiH_4} / P_{HCl}$ . $\tau_d = 10$ min. . . . .	137
4.19	Épaisseur déposée du tapis de NFs Si obtenus par catalyseurs PtSi sur substrat Si(1 1 1), à 800 °C, 10 min, en fonction de la pression partielle d'HCl. . . . .	138
4.20	Vue MEB de têtes de fils obtenus à 800 °C, $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar, $P_{HCl} = 0.21$ mbar. . . . .	138
4.21	Vue MEB de NFs Si obtenus avec des catalyseurs PtSi, sur substrat Si(100), à $P_{SiH_4} / P_{HCl} = 0.13$ mbar / 0.21 mbar. $\tau_d = 30$ min, à différentes températures. . . . .	139
4.22	Diffractogramme X sur film de Pt sur Si(1 1 1) démouillé par un recuit à 800 °C 15 min sous $H_2$ . . . . .	140
4.23	Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'un film de Pt sur substrat Si(1 1 1) recuit sous des pressions partielles d'HCl croissantes. . . . .	141
4.24	Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'un film de Pt sur substrat Si(1 1 1) recuit. . . . .	142
4.25	Diffractogramme obtenu sur un échantillon correspondant au démouillage d'un film de NiSi/Si(1 0 0) par recuit. . . . .	143
4.26	Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'îlots de NiSi sur substrat Si(1 0 0). . . . .	144

4.27	Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'îlots de NiSi sur un substrat Si(1 0 0).	145
4.28	Vue MEB de NFs Si obtenus à partir d'un film de PdSi sur substrat Si(1 1 1) recuit.	147
4.29	Vue MEB d'un NF Si obtenu par catalyseur siliciure de palladium.	148
4.30	Vue MET d'un nanofil de silicium obtenu avec un catalyseurs Pd <sub>2</sub> Si.	148
4.31	Diffractogramme X relatif à un échantillon après croissance de fils (800 °C).	148
4.32	Vue MEB de catalyseurs Pd <sub>2</sub> Si à l'extrémité des nanofils.	149
5.1	Réseaux de plots d'or.	155
5.2	Vues en MEB de NFs Si obtenus à partir de catalyseurs disposés en réseau par lithographie électronique et lift-off.	156
5.3	Succession des étapes technologiques pour définir des îlots de PtSi sur substrat SOI.	158
5.4	Vue MEB de plots de PtSi définis sur SOI.	159
5.5	Vue MEB de nanofils obtenus à partir d'îlots de PtSi définis sur substrat SOI.	159
5.6	Représentation schématique d'une phase cylindrique hexagonale.	159
5.7	Image MEB de plots d'or organisés par la technique de lithographie utilisant les copolymères diblocs.	160
5.8	Image MEB de nanofils obtenus à partir de plots d'or organisés par la technique de lithographie utilisant les copolymères diblocs.	160
5.9	Image MEB de plots d'or après différents traitements thermiques.	161
5.10	Schéma d'un transistor à effet de champ horizontal à nanofil.	162
5.11	Vue MEB de nanofils ayant cru entre deux électrodes bicouches Au/Al, substrat Si oxydé.	163
5.12	Schéma représentant la croissance directe de nanofils entre électrodes.	163
5.13	Vue MEB d'un nanofil contacté par FIBID.	164
5.14	Vue MEB de nanofils contactés à l'aide de la photolithographie.	164
5.15	Caractéristique I/V de NFs Si.	165
A.1	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la température. ( $P_{SiH_4} = 0.05$ mbar, $\tau_d = 15$ min.) (a) Pour les quatre températures de dépôt, (b) $T_C = 500$ °C, (b) $T_C = 550$ °C, (c) $T_C = 600$ °C, (d) $T_C = 650$ °C.	170
A.2	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la température. ( $P_{SiH_4} = 0.08$ mbar, $\tau_d = 15$ min.) (a) Pour les quatre températures de dépôt, (b) $T_C = 500$ °C, (b) $T_C = 550$ °C, (c) $T_C = 600$ °C, (d) $T_C = 650$ °C.	171
A.3	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la température. ( $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar, $\tau_d = 15$ min.) Pour (a) les quatre températures de dépôt, (b) $T_C = 500$ °C, (b) $T_C = 550$ °C, (c) $T_C = 600$ °C, (d) $T_C = 650$ °C.	172
A.4	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la durée du dépôt. ( $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar, $T_C = 500$ °C.) Avec : (a) 5 durées de dépôts (b) $\tau_d = 5$ min, (b) $\tau_d = 10$ min, (c) $\tau_d = 15$ min, (d) $\tau_d = 20$ min, (e) $\tau_d = 30$ min.	174
A.5	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la durée du dépôt. Avec : (a) 5 durées de dépôts (b) $\tau_d = 5$ min, (b) $\tau_d = 10$ min, (c) $\tau_d = 15$ min, (d) $\tau_d = 20$ min, (e) $\tau_d = 30$ min. $P_{SiH_4} = 0.13$ mbar, $T_C = 650$ °C.	175
A.6	Longueur des nanofils en fonction de leur diamètre, en fonction de la durée du dépôt. Avec : (a) quatre durées de dépôts (b) $\tau_d = 10$ min, (c) $\tau_d = 15$ min, (d) $\tau_d = 20$ min, (e) $\tau_d = 30$ min. $P_{SiH_4} = 0.08$ mbar, $T_C = 650$ °C.	176
C.1	Schéma de la croissance d'un fil par VLS et définitions des différents potentiels chimiques considérés.	181

C.2	Représentation schématique des courbes des vitesses d'incorporation et de cristallisation du Si en fonction de la sursaturation $\mu^{ls}$ . . . . .	182
E.1	Diagramme des phases binaire de Pt/Si. D'après [119]. . . . .	190
E.2	Diagramme des phases binaire de Ni/Si. D'après [119]. . . . .	191
E.3	Diagramme des phases binaire de Pd/Si. D'après [183]. . . . .	192

---

# Liste des tableaux

1.1	Différentes variantes de CVD et appellations correspondantes. . . . .	22
1.2	Défis posés par l'intégration des nanofils. . . . .	36
2.1	Comparaison entre températures de fusion attendues et mesurées. . . . .	57
3.1	Valeurs des coefficients thermodynamiques, selon [158]. . . . .	115
F.1	Résumé des conditions et des conclusions des différents groupes ayant travaillé sur la cinétique de croissance des NFs de Si, en CVD-VLS. . . . .	194
F.2	Résumé des conditions et des conclusions des différents groupes ayant travaillé sur la cinétique de croissance des NFs de Si, en CVD-VLS. . . . .	195
F.3	Résumé des conditions et des conclusions des différents groupes ayant travaillé sur la cinétique de croissance des NFs de Si, en CVD-VLS. . . . .	196
F.4	Résumé des conditions dans laquelle cette étude a été effectuée. . . . .	197

---



## Liste des publications

- 2010 F. Dhalluin, T. Baron, P. Ferret, B. Salem, P. Gentile and J.-C. Harmand. **Silicon nanowires : Diameter dependence of growth rate and delay in growth**. Applied Physics Letters 96, 133109 (2010)
- 2009 B. Salem, F. Dhalluin, H. Abed, T. Baron, P. Gentile and P. Ferret. **Self-connected horizontal silicon nanowire field effect transistor**. Solid State Communications, **149** (19-20), 799 - 801 (2009)
- M. J. Gordon, T. Baron, F. Dhalluin, P. Gentile and P. Ferret. **Size effects in mechanical deformations and fractures of cantilevered silicon nanowires**. Nano Letters **9** (2), 525–529 (2009)
- D. Buttard, T. David, P. Gentile, F. Dhalluin, and T. Baron. **High-density guided growth of silicon nanowires in nanoporous alumina on Si(100) substrate : Estimation of activation energy**. Physica Status Solidi RRL **3** (1), 19 – 21 (2009)
- 2008 A. Bailly, O. Renault, N. Barrett, L. F. Zagonel, P. Gentile, N. Pauc, F. Dhalluin, T. Baron, A. Chabli, J. C. Cezar and N. B. Brookes. **Direct Quantification of Gold along a Single Si Nanowire**. Nano Letters **8** (11), 3709–3714 (2008)
- T. David, D. Buttard, T. Schulli, F. Dhalluin and P. Gentile. **Structural investigation of silicon nanowires using GIXD and GISAXS : Evidence of complex saw-tooth faceting**. Surface Science **602** (15), 2675–2680 (2008)
- M.I. den Hertog, J.-L. Rouviere, F. Dhalluin, P.J. Desré, P. Gentile, P. Ferret, F. Oehler, T. Baron. **Control of gold surface diffusion on Si nanowires**. Nano Letters **8** (5), 1544 – 1550 (2008)
- P. Gentile, T. David, F. Dhalluin, D. Buttard, N. Pauc, M. I. Den Hertog, P. Ferret and T. Baron. **The growth of small diameter silicon nanowires to nanotrees**. Nanotechnology **19** (12), 125608 (2008)
- 2007 F. Dhalluin, P.J. Desré, M.I. Hertog, J.-L. Rouvière, P. Ferret, P. Gentile, T. Baron. **Critical condition for growth of silicon nanowires**. Journal of applied physics **102** (9), 094906 (2007)
- P. Noé, J. Guignard, P. Gentile, E. Delamadeleine, V. Calvo, P. Ferret, F. Dhalluin, and T. Baron. **Enhancement of the photoluminescence of silicon oxide defect states by combining silicon oxide with silicon nanowires**. Journal of applied physics, **102** (1), 016103 (2007)
- 2006 T. Baron, M. Gordon, F. Dhalluin, C. TERNON, P. Ferret, and P. Gentile. **Si nanowire growth and characterization using a microelectronics-compatible catalyst : PtSi**. Applied Physics Letters **89** (23), 233111 (2006)
-







## Résumé

La microélectronique est au pied du mur. Pour continuer son développement, l'une des voies à l'étude est l'approche « bottom-up », dont la philosophie peut être résumée comme suit : « faire croître où l'on veut le dispositif tel qu'on le souhaite ». C'est dans cette problématique que s'inscrivent les structures unidimensionnelles, et plus précisément les nanofils semiconducteurs. Dans la présente thèse, nous étudions la croissance des nanofils de silicium par dépôt chimique en phase vapeur, assisté de particules métalliques, appelées catalyseurs.

Dans un premier temps, nous étudions la croissance des nanofils de Si, obtenus avec l'or comme catalyseur et le silane comme gaz réactif, via le mécanisme de croissance vapeur-liquide-solide (VLS). Nous nous intéressons plus particulièrement à l'impact des paramètres de croissance (pressions partielles des réactifs, température, durée, taille du catalyseur) sur la morphologie des nanofils et la cinétique de croissance de ces derniers. L'ajout de HCl au mélange réactif est étudié.

Dans un second temps nous portons notre attention à la croissance de structures branchées. D'abord, une étude expérimentale, couplée à une approche thermodynamique, nous a permis de déterminer une condition nécessaire à la croissance de nanobranches (et de nanofils) de faible diamètre (i.e.  $< 10$  nm), par croissance VLS. Ensuite, nous présentons la croissance de structures branchées obtenues à des températures allant jusqu'à  $100^\circ\text{C}$  sous l'eutectique macroscopique du système Au-Si.

L'or étant un matériau indésirable pour de nombreuses applications microélectroniques du fait qu'il provoque au sein du silicium des pièges de niveau profond, nous nous sommes attaché à réaliser la croissance de nanofils de silicium en utilisant des catalyseurs compatibles CMOS. En l'occurrence, il s'agit de siliciures métalliques (siliciures de platine, de nickel, de palladium). Les nanofils croissent par le mécanisme de croissance vapeur-solide-solide.

Enfin, nous illustrons notre travail par des études davantage orientées vers l'intégration technologique, avec des réalisations de champs de fils localisés et de dispositifs, de type MOSFET, à base de nanofils, caractérisés électriquement.

**Mots-clés** : microélectronique ; nanofils ; silicium ; croissance ; vapeur-liquide-solide ; vapeur-solide-solide ; rayon critique ; structures branchées ; nano-arbres ; siliciures métalliques ; croissance localisée ; MOSFET.

## Abstract

Microelectronics has its back to the wall. One of the possible ways to pursue its development is the “bottom-up” approach, whose philosophy can be enounced as follows : “grow the device you want where you want”. The unidimensionnal structures, and more precisely the semiconductor nanowires, belong to this topic. In the present manuscript, we study the growth of silicon nanowires by metallic particles assisted chemical vapor deposition.

First of all, we study the growth of silicon nanowires with gold as catalyst and silane as precursor gas, via the vapor-liquid-solid growth mechanism (VLS). We are more particularly interested in the impact of the growth parameters (reactant gas partial pressure, temperature, deposition time, catalyst size) on the nanowires morphology and their growth kinetics. The addition of HCl to the reactant mixture is investigated.

In a second time, we focus on the growth of branched nanostructures. First, an experimental approach coupled with a thermodynamic one, has enabled us to determine the necessary condition to the growth of the nanobranches (and nanowires) of small diameters (i.e.  $< 10$  nm), by VLS. Then we present the growth of these branched structures obtained at temperature going down to  $100^\circ\text{C}$  below the macroscopic eutectic of the Au-Si system.

Since gold is an undesirable material for many microelectronics applications, due to the fact it induces deep level traps in silicon, we have investigated the growth of Si NWs using CMOS compatible catalysts : metallic silicide particles (platinum, nickel and palladium silicides). In this case, the Si NWs grow via the vapor-solid-solid growth mechanism.

Finally, we give some examples of technological integration, with the growth of localized Si NWs fields, and the realisation of Si NWs based MOSFET-like devices, which have been electrically characterised.

**Keywords** : microelectronics ; nanowires ; silicon ; growth ; vapor-liquid-solid ; vapor-solid-solid ; critical radius ; branched structures ; nano-trees ; metal silicides ; localized growth ; MOSFET.